

Reaktion
von
Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium
mit einer Reihe von neutralen
und anionischen σ - und π -Donoren

Wolfgang Sacher



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554822_0010

Reaktion von Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium
mit einer Reihe von neutralen und anionischen
 σ - und π -Donoren

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Wolfgang Sacher
aus
Landshut
1986

1. Berichterstatter : Prof. Dr. Wolfgang Beck

2. Berichterstatter : Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 26.6.1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1982 bis November 1985 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für sein wissenschaftliches und persönliches Interesse, seine wertvollen Anregungen und Ratschläge sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Darstellung und Eigenschaften Lewis-saurer Pentacarbonylrhenium(+1)-Komplexe	8
3. Versuche zur Darstellung weiterer Lewis-saurer Verbindungen durch Abstraktion von Br^- , H^- und CH_3^-	10
3.1. Reaktion von Methylpentacarbonylrhenium mit Benzoylhexafluoroantimonat	10
3.2. Reaktion von Natriumpentacarbonylrhenat mit Tetrafluoroborsäureetherat	12
3.3. Reaktion von Rheniumpentacarbonylbromid mit Silbertetrafluoroborat	13
3.4. Das Hexafluorosilikat-Anion als schwach koordinierender Brückenligand	13
3.4.1. Reaktion von Methylrheniumpentacarbonyl mit einem Gemisch aus HF und SiF_4	14
3.4.2. Reaktion von Rheniumpentacarbonylbromid mit Silberhexafluorosilikat (<u>4</u>)	14
3.4.3. Reaktion von <u>4</u> mit Acetonitril	17
4. Reaktionen von Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium	19
4.1. Über den Mechanismus der Substitution schwach gebundener Anionen	19

4.2.	Über die Abhängigkeit der Lage der $\nu(\text{CO})$ - Banden in $(\text{OC})_5\text{ML}$ Komplexen von den σ -Donor π -Akzeptoreigenschaften des Liganden L	19
4.3.	Einige Methoden zur Darstellung Von Penta- carbonyl-Komplexen mit N-Heterocyclen	20
4.4.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Pyridin und γ,γ' -Bipyridin	21
4.5.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Pyrazin	22
4.6.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Pyrazol und Imidazol	24
4.7.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit ortho-Phenanthrolin	25
4.8.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Cyanoverbindungen	28
4.8.1.	Vorbemerkungen	28
4.8.2.	Umsetzung von $\underline{\underline{1}}$ mit Ethylthiocyanat und Malonsäuredinitril	29
4.9.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit den ambidenten Liganden Cyanamid und Dicyandiamid	32
4.9.1.	Vorbemerkungen	32
4.9.2.	Umsetzung von $\underline{\underline{1}}$ mit Cyanamid und Dicyandiamid (Röntgenstrukturanalyse)	34
4.10.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit den Cyanoolefinen Tetra- cyanochinodimethan und Tetracyanoethen	37
4.10.1.	Vorbemerkungen	37
4.10.2.	Umsetzung von $\underline{\underline{1}}$ mit TCNE und TCNQ	38
4.11.	Reaktion von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$ mit KTCNE und LiTCNQ in Wasser	41

4.11.1. Vorbemerkungen	41
4.11.2. Umsetzung von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ mit KTCNE in Wasser	42
4.11.3. Umsetzung von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ mit LiTCNQ in Wasser	44
4.12. Reaktion von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ mit Kaliumtricyanmethanid und Natriumdicyanamid	45
4.12.1. Vorbemerkungen	45
4.12.2. Umsetzung von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ mit $K[C(CN)_3]$ und $Na[N(CN)_2]$ (Röntgenstrukturanalyse)	49
4.13. Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Dicyanophosphid und Phosphortricyanid	55
4.13.1. Vorbemerkungen	55
4.13.2. Umsetzung von $\underline{\underline{1}}$ mit Natriumdicyanophosphid	56
4.13.3. Umsetzung von $\underline{\underline{1}}$ mit Phosphortricyanid	58
4.14. Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Phosphanen	60
4.14.1. Vorbemerkungen	60
4.14.2. Umsetzung von $\underline{\underline{1}}$ mit Triphenylphosphan und Diphenylphosphan ($\underline{\underline{16a}}$ und $\underline{\underline{16b}}$)	60
4.15. Reaktion von $\underline{\underline{16a}}$ und $\underline{\underline{16b}}$ mit Kalium- hydroxid und Natriummethanolat	62
4.15.1. Vorbemerkungen	62

4.15.2. Umsetzung von <u>16a</u> und <u>16b</u> mit Kalium-	64
hydroxid in wäßriger Lösung	
4.15.3. Umsetzung von <u>16a</u> mit Natriummethanolat	66
4.16. Reaktion von <u>1</u> mit Aminen	68
4.16.1. Vorbemerkungen	68
4.16.2. Umsetzung von <u>1</u> mit Dimethylamin	69
und Ammoniak	
4.17. Reaktion von <u>1</u> mit cyclischen Imid-Anionen	74
4.17.1. Vorbemerkungen	74
4.17.2. Umsetzung von <u>1</u> mit Phthalimid-Kalium	76
und Natrium-Saccharid	
4.18. Reaktion von <u>1</u> mit Aldehyden	80
4.18.1. Vorbemerkungen	80
4.18.2 Umsetzung von <u>1</u> mit Acetaldehyd und	80
Benzaldehyd	
4.19. Reaktion von <u>1</u> mit Alkalichalkogeniden	83
4.19.1. Vorbemerkungen	83
4.19.2. Umsetzung von <u>1</u> mit Natriumsulfid,	
Natriumselenid und Lithiumtellurid	83
(Röntgenstrukturanalyse)	
4.20. Reaktion von <u>1</u> mit Natriumazid	92
4.20.1. Vorbemerkungen	92
4.20.2. Umsetzung von <u>1</u> mit Natriumazid	93
4.21. Reaktion von <u>1</u> mit Natriumtetraphenyl-	95
borat	

4.21.1.	Vorbemerkungen	95
4.21.2.	Umsetzung von $\underline{\underline{1}}$ mit Natriumtetraphenylborat	96
4.22.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Dienen	96
4.22.1.	Vorbemerkungen	96
4.22.2.	Umsetzung von $\underline{\underline{1}}$ mit cyclischen und offenkettigen Dienen (1,5-Cycloocta- dien, 1,4-Cyclohexadien, 1,5-Hexadien)	97
4.23.	Reaktion von Alken-Komplexen mit Nucleophilen	100
4.24.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Acetylen	103
4.25.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Wasserstoff	105
4.26.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Natriumborhydrid	106
4.27.	Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Halogenen	106
	<u>Experimenteller Teil</u>	
1.	Allgemeine Arbeitstechnik	107
2.	Physikalische Messungen	109
3.	Elementaranalysen	109
4.	Ausgangsverbindungen	109
5.	Darstellung der beschriebenen Verbindungen	110
	Literaturverzeichnis	147
	Zusammenfassung	165

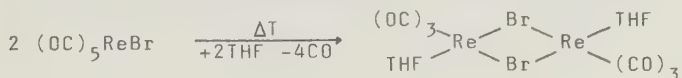
1. Einleitung

Für Metallcarbonylkomplexe gilt im allgemeinen die 18-Elektronenregel, welche besagt, daß die Zahl der am Metall vorhandenen Valenzelektronen zusammen mit den von den Liganden zur Verfügung gestellten Elektronen Edelgaskonfiguration ergibt. Bei Hexacarbonylen besetzen dabei die Liganden die Ecken eines Oktaeders, der Komplex wird als elektronisch und koordinativ gesättigt bezeichnet. Eine Ausnahme bildet nur das $V(CO)_6$ mit 17 Elektronen. Entfernt man nun durch Energiezufuhr in Form von Licht oder thermischer Energie einen Liganden aus der Koordinationssphäre des Metalls, so entstehen hochreaktive, koordinativ und elektronisch ungesättigte Teilchen, die eine Vielzahl von Reaktionen eingehen, um wieder einen mehr oder weniger stabilen Zustand zu erreichen.

Die Addition von Lösungsmittelmolekülen¹⁾,



die Addition von normalerweise schlecht koordinierenden Liganden wie Ethen²⁾, oder die Ausbildung von Ligandenbrücken³⁾ sind häufig beobachtete Reaktionen.



An den $M(CO)_5$ -Fragmenten von Cr, Mo und W, die durch Photolyse aus den Hexacarbonylen in einer Inertgasmatrix

hergestellt wurden, ließen sich bei tiefer Temperatur sogar Wechselwirkungen zwischen dem 16-Elektronensystem und den Matrixmolekülen (Ar, Kr, CH₄, SF₆) nachweisen⁴⁾.

Diese Ligandensubstitution zählt zu den wichtigsten Reaktionen in der Chemie der Metallcarbonyle.

Die zum Teil drastischen Reaktionsbedingungen, sowie die hohe Reaktivität der ungesättigten Spezies und damit geringe Selektivität der Reaktion führen dabei oft zu unerwünschten Nebenreaktionen, sodaß nicht selten chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erforderlich wird. Daher ist es für den präparativ arbeitenden Chemiker von Vorteil ein System in der Hand zu haben, das einerseits bezüglich der Ligandensubstitution genügend Reaktivität besitzt um auch unter milden Bedingungen selektiv mit bestimmten Liganden zu reagieren, andererseits aber so stabil ist, daß man es unter den üblichen Schutzvorkehrungen wie dem Arbeiten unter Inertgasatmosphäre rein darstellen kann. Der letzte Punkt ist besonders wichtig, wenn man die Komponenten in einem genauen stöchiometrischen Verhältnis umsetzen will.

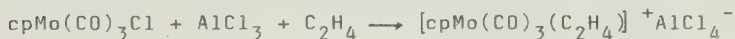
Verbindungen in denen ein sogenanntes "schwach koordinierendes Anion", meist ein sehr harter Säurerest einer starken Brönsted-Säure wie ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ an ein relativ weiches Metallzentrum in einer niedrigen Oxidationsstufe gebunden ist, erfüllen diese Bedingungen⁶⁾.

Gegenüber Nucleophilen verhalten sie sich wie elektronisch und koordinativ ungesättigte 16-Elektronensysteme und werden daher metallorganische Lewis-Säuren genannt. Im Sinne der Isolobalanalogie⁵⁾ reagieren sie wie das Carbenium-Ion R_3C^+ . Damit kann man die Reaktion mit nucleophilen Donorliganden als analog zur Alkylierung (z.B. mit Methyljodid) auffassen. Zur Darstellung dieser Komplexe steht mittlerweile eine ganze Reihe von Synthesewegen zur Verfügung.

1. Addition einer Lewis-Säure der 3. Hauptgruppe an ein koordiniertes Halogenid oder Hydrid unter Bildung eines schwach koordinierten komplexen Anions^{7,8)}:



2. Abstraktion eines Halogenids mittels einer Lewis-Säure der 3. Hauptgruppe in Anwesenheit eines Donorliganden⁹⁻¹²⁾:



3. Abstraktion eines Halogenids mit dem Silbersalz einer harten Lewis-Base¹³⁻¹⁷⁾:



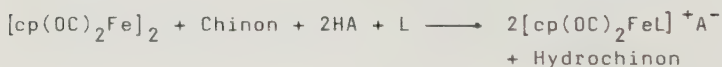
4. Abstraktion eines Hydrids oder einer Methylgruppe mit Lewis- oder Brönsted-Säuren¹⁸⁻²⁵⁾:



5. Abstraktion eines Halogenids oder eines basischen Liganden mit starken Säuren²⁶⁾:



6. Anodische oder chemische Oxidation in Gegenwart von Donorliganden²⁷⁻³¹⁾:



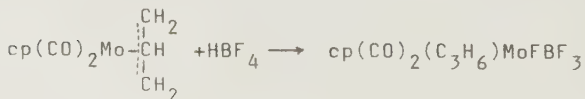
7. Oxidation mit Nitrosylsalzen schwach koordinierender Anionen³²⁾:



8. Oxidative Addition von starken Säuren an 16-Elektronensysteme^{33,34)}:



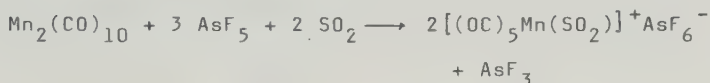
9. Protonierung von η^3 -Allylkomplexen³⁵⁾:



10. Oxidation von Metallcarbonylen mit starken Säuren²⁶⁾:



11. Oxidation von Metallcarbonylen mit AsF_5 ³⁶⁾:



Die Koordination der anionischen Liganden konnte dabei durch Infrarot-, Kernresonanz- und Reaktivitätsstudien bewiesen werden. Für einige Verbindungen liegen röntgenographische Daten vor^{32,33,37)}.

Zur Beurteilung der Stabilität bzw. Reaktivität eines Lewis-sauren metallorganischen Systems wird im allgemeinen das HSAB Prinzip herangezogen, wonach der Ligand umso leichter substituierbar sein sollte, je härter er im Vergleich zum Metall ist. Eine einfache quantitative Methode zur Vorhersage der Donoreigenschaften schwach koordinierender Liganden steht nicht zur Verfügung. Über die Betrachtung der Elektronegativitäten solcher harter Donoren könnte sich aber ein Zugang zu wenigstens halbquantitativen Aussagen finden lassen. Folgt man der Paulingschen Definition der Elektronegativität, wonach diese die Fähigkeit eines Atoms charakterisiert, in einer chemischen Bindung die Elektronen an sich zu ziehen³⁸⁾, so erscheint es plausibel, diese auch als Maß für die σ -Donorstärke eines

Liganden heranzuziehen.

Nach Bratsch lassen sich Gruppenelektro negativitäten leicht nach folgender Formel berechnen³⁹⁾:

$$X_G = \frac{N_G}{\sum \frac{n}{x}}$$

X_G = Gruppenelektro negativität
 N_G = Zahl der Atome in der Gruppe
 n = Zahl der Atome mit der jeweiligen Elektro negativität x
 x = Elektro negativität eines Atoms in der Gruppe

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Gruppenelektro negativität einiger Anionen L^- , sowie über die Stabilität der jeweiligen $(OC)_5ReL$ -Komplexe in Wasser.

Tabelle 1:

L	X_G	Stabilität in Wasser
-FPF ₅	3,58	-
-OC10 ₃	3,38	-
-OC10 ₂	3,37	-
-FBF ₃	3,36	-
-ON0 ₂	3,33	+
-ON0	3,30	+
-C ₂ 0 ₄	3,09	+
-OCN	2,97	+

Inwieweit die so berechneten Werte den wirklichen Stabilitäten der entsprechenden Komplexe entsprechen, könnte durch Ligandenaustauschreaktionen untersucht werden. Einen ersten Anhaltspunkt liefert die Betrachtung der Stabilität der $(\text{OC})_5\text{ReI}$ Komplexe in Wasser. Ist der Wert von X_G größer als 3,36, so erfolgt Hydrolyse unter Bildung von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+\text{L}^-$, liegt er dagegen unter 3,33, so lassen sich die entsprechenden Verbindungen durch Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$ mit den Liganden in wäßriger Lösung erhalten. Das Konzept hat jedoch nur begrenzte Gültigkeit, sollte sich doch der Sulfato-Komplex mit einer Gruppenelektronegativität von 3,25 für SO_4 in wäßriger Lösung herstellen lassen, was aber experimentell nicht bestätigt werden konnte⁴⁰⁾.

Die $\text{O}-\text{S}-\pi-\pi$ -Bindung im Sulfat-Anion wird bei der Berechnung von X_G nicht berücksichtigt, ist aber sicher von Bedeutung und macht das SO_4^{2-} Ion (wie auch beim ClO_4^- Anion) zu einem schwächeren Donor.

Weiterhin entspricht die der Tabelle zu entnehmende höhere Stabilität der Tetrafluoroborato-Komplexe im Vergleich zu den Perchlorato-Komplexen nicht der experimentellen Erfahrung, erweisen sich letztere doch als sehr viel leichter zugänglich und sind sogar sublimierbar¹⁴⁾. Der Vergleich von Liganden mit unterschiedlichen nucleophilen Zentren ist offenbar nicht ohne weiteres zulässig. Die im Vergleich zu den Tetrafluoroborato-Komplexen höhere Reaktivität der Hexafluorophosphato-Komplexe wurde dagegen experimentell nachgewiesen⁴¹⁾.

2. Darstellung und Eigenschaften Lewis-saurer

Pentacarbonylrhenium(+1)-Komplexe

Verbindungen vom Typ $(OC)_5ReL$ mit L als schwach koordinierendem Anion wurden nach verschiedenen Methoden erhalten:

1. Umsetzung von $(OC)_5ReBr$ mit $AgAsF_6^{15)}$, $AgClO_4^{14)}$
 $AgSO_3CF_3^{26)}$ und $AgPF_6^{14)}$
2. Hydrid- bzw. Methylabstraktion mit Trityltetrafluoroborat⁴²⁾
3. Protonierung von $(OC)_5ReCH_3$ mit $HBF_4 \cdot Et_2O^{43)}$
4. Oxidation von $Re_2(CO)_{10}$ mit wasserfreier Trifluormethansulfonsäure²⁶⁾
5. Oxidation von $Re_2(CO)_{10}$ mit $AsF_5^{36)}$

Die Umsetzung von $(OC)_5ReCH_3$ mit $HPF_6 \cdot Et_2O$ bzw. mit Tritylhexafluorophosphat führt nicht zum Hexafluorophosphato-Komplex, sondern zu einer fluoroüberbrückten Verbindung $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^{-40)}$.

Als beste Methode zur Darstellung von $(OC)_5ReFBF_3 \frac{1}{2}$, der Ausgangsverbindung für weitere Umsetzungen erwies sich dabei die Methode 3. $(OC)_5ReCH_3^{44)}$ ist leicht zugänglich und unbegrenzt haltbar. Die Freisetzung von CH_4 erfolgt rasch und quantitativ.

Die Tritylsalzmethode nach 2. hat zum einen den Nachteil langer Reaktionszeiten von zwei bis drei Tagen, anderer-

seits ist das Produkt mit Triphenylmethan verunreinigt, sodaß gründliches Auswaschen mit Methylenchlorid erforderlich ist. Letzteres kann unter Umständen zur Einschleppung von Wasser und Bildung des Aquakomplexes $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ führen, der bei der weiteren Umsetzung zB. mit basischen Liganden "Re(CO)₅OH" bildet⁴⁵⁾. Eine weitere Nebenreaktion bei Anwesenheit von Wasser ist die Abspaltung von HF unter Bildung von $(OC)_5ReOHBf_3$ ⁴³⁾.



Es hat sich zudem gezeigt, daß das 3. hergestellte Produkt, wahrscheinlich wegen der geringeren Korngröße, bei heterogenen Reaktionen viel reaktiver ist. Die erhöhte Reaktivität bedingt aber auch eine größere Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit. Somit ist besonders auf die absolute Trockenheit der Methylverbindung zu achten, da diese ja aus THF/Wasser gefällt wird. Es hat sich bewährt, den Tetrafluoroborato-Komplex jeweils vor der weiteren Umsetzung frisch herzustellen. Ebenso wurden die verwendeten Lösungsmittel unmittelbar vor Gebrauch durch absorptive Filtration⁴⁶⁾ über eine Säule, die mit einem Gemisch aus P₄O₁₀ und Al₂O₃ beschickt war, absolutiert. Eine genauere Beschreibung erfolgt im experimentellen Teil. Die spektroskopischen Eigenschaften von 1 wurden bereits eingehend diskutiert⁴⁷⁾. Als wesentlich

sei auf die durch die Symmetrierniedrigung bei Koordination bedingte starke Aufspaltung der νBF_4 -Bande im Infrarotspektrum hingewiesen.

Tabelle 2: IR-Daten von $\underline{1}$ (cm^{-1})

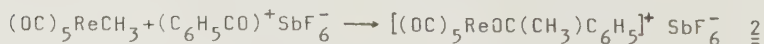
$\nu(\text{CO})$	2166 vw	2066 s	2008 m ^{a)}	
	2165 vw	2055 vs	2014 s	1970 w, sh ^{b)}
$\nu(^{10}\text{BF})$	1203 m	1172 m	930 m	757 m ^{b)}
$\nu(^{11}\text{BF})$	1162 s	1128 s	902 s	738 s ^{b)}

a) in CH_2Cl_2 b) in Nujol

3. Versuche zur Darstellung weiterer Lewis-saurer Verbindungen durch Abstraktion von Br^- , H^- und CH_3^-

3.1. Reaktion von Methylpentacarbonylrhenium mit Benzoylhexafluoroantimonat

Die Abstraktion von CH_3^- sollte in Analogie zur Tritylsalzmethode auch mit Acyliumsalzen möglich sein.



Bei der Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})^+\text{SbF}_6^-$ in Methylenchlorid konnte nur ein gelbes Öl isoliert werden.

Die Bandenlage der Pentacarbonyleinheit läßt auf die kationische Natur der Verbindung schließen. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung, die im Acyliumsalz bei 2220 cm^{-1} erscheint, liegt in 2 bei 1630 cm^{-1} , was auf eine koordinierte Keto-Gruppe hindeutet. An der gleichen Stelle liegt die $\nu(\text{CO})$ -Bande einer Vergleichsverbindung, die aus 1 und Acetophenon hergestellt wurde, und die ebenfalls nur als gelbes Öl isoliert werden konnte. Im freien Acetophenon liegt die $\nu(\text{CO})$ -Bande dagegen bei 1680 cm^{-1} . Die langwellige Verschiebung von koordinierten Ketogruppen um etwa 50 Wellenzahlen ist bekannt⁴⁸⁾. Die Verreibung von 2 in KBr führt zur Bildung von $(\text{OC})_5\text{ReBr}$ unter Freisetzung von Acetophenon, das im IR-Spektrum nachgewiesen werden kann. Die Bande des unkoordinierten SbF_6^- liegt bei 665 cm^{-1} .

Tabelle 3: IR-Daten von 2 und von Vergleichsverbindungen (cm^{-1})

	<u>2</u>	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})^+\text{SbF}_6^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
$\nu(\text{CO})$	2170 w	2220 s	
	2100 w		
	2050 vs, br		
	1998 m		
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1630 m		1680 m
$\nu(\text{SbF})$	665 s		
$\nu(\text{CH})$	3080 vw	3105 vw	3080 vw
	3055 vw	3070 vw	3060 vw
	3020 vw	3025 vw	3030 vw

in Nujol

3.2. Reaktion von Natriumpentacarbonylrhenat mit Tetrafluoroborsäureetherat

Durch zweimalige Protonierung eines Metallat-Anions sollte unter H_2 -Abspaltung direkt der BF_4 -Komplex entstehen^{23,49)}.



Nach Zugabe eines Äquivalents $HBF_4 \cdot Et_2O$ zur tiefroten Lösung von $NaRe(CO)_5$ in THF erfolgt ein Farbumschlag nach hellgelb. Ein weiteres Äquivalent führt in langsamer Reaktion zur Bildung einer zähflüssigen, öligen Masse, aus der durch Zugabe von Diethylether ein farbloses Produkt erhalten werden kann. Dieses erwies sich als der bereits beschriebene Komplex $[(OC)_5ReTHF]^+ BF_4^-$ $\underline{\underline{3}}$ ⁴⁷⁾.

Tabelle 4: IR-Daten von $\underline{\underline{3}}$ (cm^{-1}) in Nuj/Host.

$\nu(CO)$	2170 vw	2100 sh	2055 vs	2010 s
$\nu(BF)$	1050 vs,br			

3.3. Reaktion von Rheniumpentacarbonylbromid mit Silbertetrafluoroborat

Snow⁵⁰⁾ erhielt bei der Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit wasserhaltigem AgBF_4 den Aquakomplex $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^-$.

Es wurde nun versucht, durch scharfe Trocknung von AgBF_4 und strengen Wasserausschluß, den Tetrafluoroborato-Komplex 1 darzustellen. Das IR-Spektrum des in Methylenchlorid unlöslichen Produktgemisches zeigte zwar die typischen Banden des koordinierten BF_4^- -Ions, enthielt jedoch stets noch Wasser. (νOH bei 3300 cm^{-1})

Wegen ähnlicher Lösungseigenschaften war es nicht möglich den Tetrafluoroborato-Komplex vom Silberbromid abzutrennen.

3.4. Das Hexafluorosilikat-Anion als schwach koordinierender Brückenligand

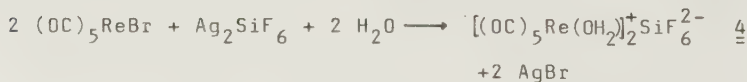
Das SiF_6^{2-} -Ion als verbrückender, schwach koordinierender Ligand an Carbonylkomplexen ist bislang noch nicht beschrieben worden. Lineare SiF_6 -verbrückte Vinylimidazol-Komplexe des $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ und $\text{Zn}(\text{II})$ sind dagegen bekannt und röntgenographisch untersucht worden⁵¹⁾. Die Symmetrie des SiF_6^{2-} -Anions erniedrigt sich bei Koordination von O_h auf D_{4h} . Im IR-Spektrum werden deshalb zwei Banden bei 735 cm^{-1} und 755 cm^{-1} (Au / Eu) beobachtet. Die Bande des unkoordinierten SiF_6^{2-} Anions liegt bei 740 cm^{-1} 52,53).

3.4.1. Reaktion von Methylrheniumpentacarbonyl mit einem Gemisch aus HF und SiF₄

Versuche, den SiF₆²⁻-Liganden durch Umsetzung von (OC)₅ReCH₃ mit HF und Addition von SiF₄ an (OC)₅ReF einzuführen, waren erfolglos. Die Methylverbindung reagierte weder in Diethylether noch in Methylenchlorid mit einem Gasgemisch aus HF und SiF₄⁵⁴⁾.

3.4.2. Reaktion von Rheniumpentacarbonylbromid mit Silberhexafluorosilikat

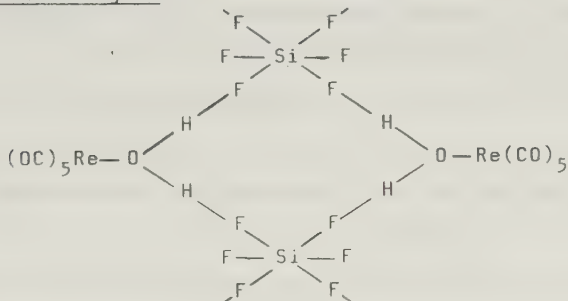
Das aus Ag₂O und H₂SiF₆^{55,56)} hergestellte Ag₂SiF₆ konnte auch durch mehrtägiges Trocknen am Hochvakuum bei 60°C nicht vollständig entwässert werden. Die Umsetzung mit (OC)₅ReBr führte zu einer wasserhaltigen Pentacarbonylverbindung 4, die im IR-Spektrum im Bereich zwischen 850 cm⁻¹ und 650 cm⁻¹ eine starke Aufspaltung der SiF₆-Bande zeigt.



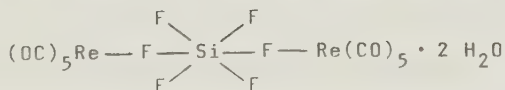
Eine starke Bande bei 3185 cm⁻¹ wird der ν(OH)-Schwingung zugeordnet. Eine δ(OH) Bande, die im Bereich von etwa 1600 cm⁻¹ zu erwarten wäre, wird dagegen nicht beobachtet. Der Lewis-saure bzw. kationische Charakter der Verbindung

zeigt sich in ihrer guten Löslichkeit in Wasser unter Bildung des Aquakomplexes, der mit Nucleophilen wie Cl^- oder OH^- sofort zu den bekannten Komplexen $(\text{OC})_5\text{ReCl}$ bzw. $(\text{OC})_5\text{ReOH}$ weiterreagiert. Eine Verreibung in KBr führt zur Bildung von $(\text{OC})_5\text{ReBr}$, eine starke Bande bei 740 cm^{-1} zeigt das Vorliegen von freiem SiF_6^{2-} an. Die $\nu(\text{OH})$ Bande liegt dann bei 3440 cm^{-1} . Einer ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchung ist die Verbindung aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht zugänglich. Mit den chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von 4 sind zwei Strukturvorschläge vereinbar.

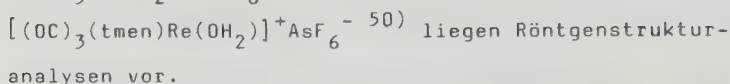
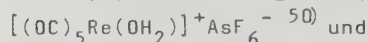
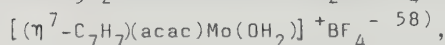
Strukturvorschlag A:



Strukturvorschlag B:



Für die zu A analogen Aquakomplexe



Die zu B analogen Komplexe $(OC)_3(bipy)ReFAsF_5 \cdot H_2O$ und $(OC)_3(tmen)ReFBF_3 \cdot H_2O^{50)}$ wurden von Horn und Snow iso-

liert. In Lösung liegen letztere in einem temperatur-abhängigen Gleichgewicht mit den entsprechenden Aqua-komplexen vor. Beide Spezies unterscheiden sich dabei IR-spektroskopisch im Bereich der $\nu(OH)$ -Schwingungen.

Während die Aquakomplexe eine breite $\nu(OH)$ -Bande bei 3390 cm^{-1} zeigen und bei $1580-1610 \text{ cm}^{-1}$ eine scharfe Absorption der $\delta(OH)$ -Schwingung auftritt, ist die $\nu(OH)$ -Schwingung in den Verbindungen mit koordiniertem Anion bei tiefern Wellenzahlen zwischen 3325 und 3330 cm^{-1} zu finden. Der scharfe Peak bei 1600 cm^{-1} fehlt.

Ein Vergleich dieser Daten mit denen von 4 weist auf den Strukturvorschlag B hin. Die hier zu erwartende D_{4h} Symmetrie des verbrückenden SiF_6^{2-} -Anions ist jedoch nicht mit der Aufspaltung in vier $\nu(SiF)$ Banden zu vereinbaren. Eine fünfte Bande bei 720 cm^{-1} erscheint erst nach längerem Liegenlassen bei Raumtemperatur und kann unkoordiniertem SiF_6^{2-} zugeordnet werden.

Tabelle 5: IR-Daten von 4 (cm^{-1})

$\nu(\text{CO})$	2172 m	2110 m	2030 vs	1970 vs	1928 w ^{a)}
	2160 w	2120 w	2060 s	1995 m ^{b)}	
$\nu(\text{OH})$	3185 vs, br	^{a)}			
$\nu(\text{SiF})$	830 m	770 m	680 s	645 m ^{a)}	

a) in Nujol b) in CH_2Cl_2

3.4.3. Reaktion von 4 mit Acetonitril

4 reagiert mit Acetonitril nicht zum erwarteten Komplex $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{CH}_3\text{CN})]_2^+\text{SiF}_6^{2-}$, sondern unter Spaltung einer Si-F Bindung zum Pentafluorosilikat $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{CH}_3\text{CN})]_2^+\text{SiF}_5^-$. Die analogen Komplexe mit Hexafluorophosphat^{64,65,76)} und Tetrafluoroborat⁴⁷⁾ wurden bereits beschrieben. Das Pentafluorosilikat-Anion wurde erstmals 1967 bei der Reaktion von $(\text{H})(\text{Cl})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ mit C_2F_4 in Glasgefäßen aufgefunden⁵⁹⁾. Seither wurden viele Versuche zur Darstellung von Pentafluorosilikaten unternommen⁶⁰⁻⁶³⁾. Als beste Methode erwies sich dabei die Umsetzung von Ammonium- bzw. Arsoniumfluoriden mit SiF_4 . Es zeigte sich, daß es zur Stabilisierung des SiF_5^- -Anions eines Gegenions bestimmter Größe bedarf. So sind im Gegensatz zu den Tetraethylammoniumpentafluorosilikaten, die Tetramethylammoniumsalze nicht stabil. In 5

erfolgt die Stabilisierung offenbar durch das große metallorganische Kation.

Tabelle 6: IR-Daten von $\underline{\underline{5}}$ und von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{SiF}_5^-$ ⁵²⁾

	$\underline{\underline{5}}$		$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{SiF}_5^-$	
v(CO)	2165 w	2040 vs, br		
	2170 w	2105 w, sh		
	2062 vs	2031 s		
v(CN)	2305 vw	2335 w		
	2305 vw	2330 vw		
v(SiF)	875 s	788 s	874 vs	785 vs
	480 m	450 m	481 s	449 s

a) in Nujol b) in Nitromethan

4. Reaktionen von Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium

4.1. Über den Mechanismus der Substitution schwach gebundener Anionen

Mechanistische Studien²⁶⁾ der Substitutionsreaktion



ergaben für L=THF und M=Mn ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, womit ein assoziativer Mechanismus ausgeschlossen werden kann. Mit M=Re wurde keine Reaktion beobachtet, während für M=Re und $\text{L=CH}_3\text{CN}$ ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung gefunden wurde. Der daraus abzuleitende assoziative Substitutionsmechanismus wird mit einer stärkeren Re-Triflat Bindung erklärt, sowie dem größeren Radius des Rheniumatoms, der einen siebenfach koordinierten Übergangszustand leichter ermöglicht als mit Mangan.

4.2. Über die Abhängigkeit der Lage der $\nu(\text{CO})$ Banden in $(\text{OC})_5\text{ML}$ Komplexen von den σ -Donor- π -Akzeptoreigenschaften des Liganden L

Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen von Metallcarbonylen in niedrigen Oxidationsstufen reagieren sehr empfindlich auf Änderungen der elektronischen und sterischen Verhältnisse im

Komplex. Dabei zeigt besonders die A_1^{2-} -Bande, die der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der zum Liganden transständigen CO-Gruppe zuzuordnen ist, eine ausgeprägte Abhängigkeit von den σ -Donor bzw. π -Akzeptoreigenschaften des Liganden.

Im Folgenden werden einige kationische Rheniumpentacarbonylkomplexe mit verschiedenen N-Heterocyclen beschrieben.

4.3. Einige Methoden zur Darstellung von Pentacarbonyl-Komplexen mit N-Heterocyclen

Pyridin läßt sich als Ligand durch direkte Umsetzung mit den Hexacarbonylen von Cr, Mo und W einführen. Die zur Abspaltung von CO erforderliche Energie kann durch Rückflußkochen in geeigneten Lösungsmitteln, oder durch Erhitzen der Reaktanten im Autoklaven zugeführt werden⁶⁶⁻⁶⁸).

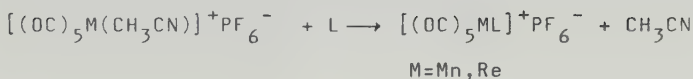
Eine kontrollierbare Reaktionsführung ist durch Bestrahlen mit einer Quecksilberdampfbogenlampe möglich⁶⁹⁻⁷²).

Die Substitution schwächerer Donorliganden wie CH_3CN oder THF^{74,75}) ist ebenso möglich, wie die Umsetzung mit Carbonylmetallaten in Wasser⁷³).

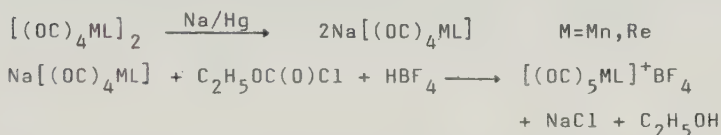


Die isoelektronischen Verbindungen $[(\text{OC})_5\text{Mpy}]^+$ $\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$ wurden durch Substitution schwach koordinierender Anionen oder Neutral-Liganden wie CH_3CN in kationischen Verbin-

dungen erhalten^{13,15,76)}.

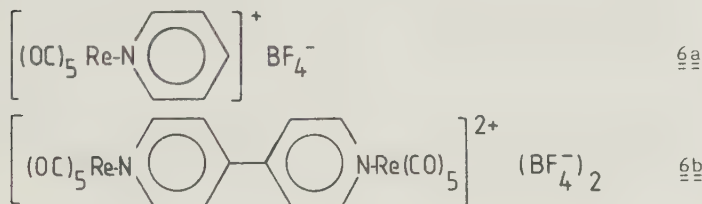


Eine weitere Methode ist die Reduktion der dimeren Tetracarbonyle und ihre anschließende Umsetzung mit Ethylchloroformiat und HBf_4 ⁷⁶⁾.



4.4. Umsetzung von 1 mit Pyridin und γ, γ' -Bipyridin

1 reagiert mit Pyridin und γ, γ' -Bipyridin in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur rasch zu den Verbindungen 6a und 6b.



Die IR-Spektren von 6a und 6b sind im $\nu(CO)$ -Bereich fast identisch. Im Vergleich zu den neutralen Verbindungen $(OC)_5Mpy$ (M=Cr, Mo, W) sind die $\nu(CO)$ -Banden um etwa 100 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dabei verringert sich der Abstand zwischen der von der Natur des Liganden am wenigsten beeinflussten A_1^1 -Bande, die der symmetrischen

$\nu(\text{CO})$ -Schwingung der cis-ständigen Carbonylgruppen zugeordnet wird und der A_1^2 Bande von 189 cm^{-1} in $(\text{OC})_5\text{Mopy}^{77)}$ auf 138 cm^{-1} in $[(\text{OC})_5\text{Repy}]^+$. Dieser Trend wird auch bei anderen Liganden beobachtet. So beträgt zB. der $A_1^1-A_1^2$ Abstand in $(\text{OC})_5\text{W}(\text{CH}_3\text{CN})^{78)}$ 154 cm^{-1} , in $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ dagegen nur 140 cm^{-1} . Bei den entsprechenden Triphenylphosphan-Komplexen von Wolfram und Rhenium verringert er sich von 131 cm^{-1} auf 110 cm^{-1} $^{79)}$.

Labelle 7: IR-Daten von 6a und 6b (cm^{-1})

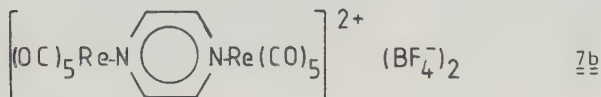
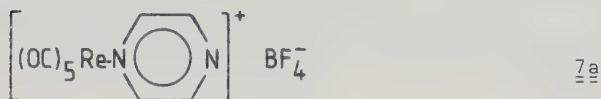
	<u>6a</u>	<u>6b</u>
$\nu(\text{CO})$	2165 w 2100 sh ^{a)} 2055 vs 2026 s 2162 w 2100 sh ^{b)} 2055 vs 2000 vs	2165 w 2095 sh ^{a)} 2055 vs 2028 s 2164 m 2105 sh ^{b)} 2050 vs 2005 sh
$\nu(\text{CH})$	3120 vw 3100 w ^{b)} 3080 vw 3040 vw	3120 w 3100 sh ^{b)} 3080 vw 3030 vw

a) in CH_3NO_2 b) in Nujol/Hostaflon

4.5. Reaktion von 1 mit Pyrazin

Bei dieser Umsetzung konnten der monomere Komplex 7a und die dimere Pyrazin-verbrückte Verbindung 7b isoliert werden.

Entsprechende isoelektronische Komplexe vom Fe, Ru, Os Cr, Mo, W und Mn sind bekannt^{80-82).}



7b lässt sich aufgrund der Unlöslichkeit in Aceton leicht von 7a abtrennen.

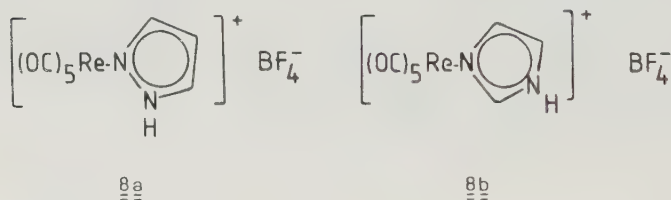
Tabelle 8: IR-Daten von 7a und 7b (cm^{-1})

	<u>7a</u>	<u>7b</u>
v(CO)	2166 w 2100 sh ^{a)} 2058 vs 2035 msh 2162 m 2100 sh ^{b)} 2050 vs 2020 s	2164 w 2095 sh ^{a)} 2061 vs 2035 msh 2162 m 2102 m ^{b)} 2050 vs 2038 vs
v(CH)	3110 w 3100 w ^{b)} 3080 vw 3050 vw	3105 m 3060 w ^{b)} 3045 w

a) in CH_3NO_2 b) in Nujol/Hostaflon

4.6. Reaktion von 1 mit Pyrazol und Imidazol

Mit diesen Liganden sind zB. die zu 8a und 8b isoelektronischen Komplexe $(\text{CN})_5\text{FeL}^{3-}$ und $(\text{NH}_3)_5\text{RuL}^{2+}$ bekannt⁸³⁻⁸⁵).



Beide Verbindungen 8a und 8b unterscheiden sich IR-spektroskopisch im $\nu(\text{CO})$ -Bereich praktisch nicht. Die $\nu(\text{BF}_4)$ -Bande erscheint, wahrscheinlich aufgrund von N-H-F-Brücken, etwas aufgespalten. Auffällig ist die Lage der A_1^2 Bande bei 2020 cm^{-1} . Sie liegt damit deutlich tiefer als beim Pyrazin-Komplex mit 2035 cm^{-1} . In 6a und 6b nimmt sie mit 2026 bzw. 2028 cm^{-1} eine Mittelstellung ein. Unter der Voraussetzung einer vergleichbaren σ -Donorstärke sollte der Grund hierfür in einer vom Imidazol zum Pyrazin zunehmenden π -Akzeptorstärke liegen. Diese Annahme wird durch UV-spektroskopische Untersuchungen gestützt^{86,87}). So liegt die M-L- Charge-Transfer Bande vom $(\text{OC})_5\text{Wpz}$ bei 416 nm deutlich höher, als die des $(\text{OC})_5\text{Wpy}$ Komplexes bei 355 nm .

Vergleichende Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen⁸³⁾
bestätigen ebenfalls die in der Reihe Imidazol < Pyridin
< Pyrazin zunehmende π -Akzeptorstärke.

Tabelle 9: IR-Daten von 8a und 8b (cm^{-1})

	<u>8a</u>		<u>8b</u>	
v(CO)	2165 w	2100 w a)	2162 vw	2095 vw a)
	2058 vs	2022 m	2052 vs	2020 m
	2162 w	2100 w b)	2161 m	2100 m b)
	2055 vs	2020 s	2040 s	1995 vs
v(NH)	3240 s b)		3300 s b)	
v(BF)	1100 s	990 s b)	1070 vs,br	b)
v(CH)	3080 w	3020 w b)	3080 vw	3040 vw b)

a) in CH_3NO_2 b) in Nujol/Hostaflon

4.7. Reaktion von 1 mit ortho-Phenanthrolin

Aufgrund der guten π -Akzeptoreigenschaften kann ortho-Phenanthrolin Metalle in niedrigen Oxidationsstufen sehr gut stabilisieren^{88,89)}. 1 reagiert mit ortho-Phenanthrolin bereits bei Raumtemperatur unter Freisetzung von CO zum Chelatkomplex 9

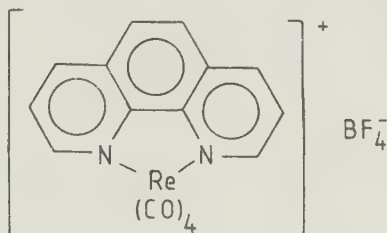


Tabelle 10: IR-spektroskopische Daten von 9 (cm^{-1})

$\nu(\text{CO})$	2124 w	2030 s	2012 m	1972 m ^{a)}
	2125 m	2030 s	2010 s	1965 s ^{b)}
$\nu(\text{CH})$	3100 w	3060 w	3030 vw	^{b)}
$\nu(\text{BF})$	1060 vs,br	^{b)}		

a) in CH_2Cl_2 b) in Nujol/ Hostaflon

Tabelle 11 zeigt die Protonenresonanzen der Komplexe 6a bis 9. Im Vergleich zu den freien Liganden sind sie zu tieferem Feld verschoben.

Tabelle 11: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 6a-9 (ppm)

Verbindung	δ (ppm)	δ des freien Liganden (ppm)	Koordinationsverschiebung (ppm)
$\left[(\text{OC})_5\text{ReN} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{A} \quad \text{B} \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$	^{a)} A 9,30 m	8,60 m	0,70
	B 8,24 m	7,73 m	0,51
	C 7,73 m	7,31 m	0,42
$\left[(\text{OC})_5\text{ReN} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{A} \quad \text{B} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{B} \quad \text{A} \end{array} \text{NRe}(\text{CO})_5 \right]^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$	^{a)} A 9,43 m	8,71 m	0,72
	B 8,20 m	7,74 m	0,46

Fortsetzung von Tabelle 11:

Verbindung	δ (ppm)	δ des freien Liganden(ppm)	Koordinations- verschiebung (ppm)
$\left[(\text{OC})_5 \text{Re} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right]^+ \cdot \text{BF}_4^-$	8,93 m	8,56 s	0,37
$\left[(\text{OC})_5 \text{Re} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \text{Re} (\text{CO})_5 \right]^{2+} \cdot (\text{BF}_4^-)_2$	9,19 s	8,56 s	0,63
$\left[(\text{OC})_5 \text{Re} \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+ \cdot \text{BF}_4^-$	A 8,38 m B 6,63 m C 8,15 m	7,62 m 6,34 m 7,62 m	0,76 0,29 0,35
$\left[(\text{OC})_5 \text{Re} \begin{array}{c} \text{B} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{H} \\ \\ \text{A} \end{array} \right]^+ \cdot \text{BF}_4^-$	A 8,71 m B 7,61 m C 7,51 m	7,73 m 7,12 m 7,12 m	0,98 0,49 0,39
$\left[(\text{OC})_4 \text{Re} \begin{array}{c} \text{D} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{B} \\ \\ \text{A} \end{array} \right]^+ \cdot \text{BF}_4^-$	A 9,38 m B 8,85 m C 8,10 m D 7,80 s	9,11 m 8,25 m 7,62 m 8,27 s	0,27 0,60 0,48 0,47

a) in d_6 -Aceton b) in CD_3NO_2 c) in CD_2Cl_2

4.8. Reaktion von 1 mit Cyanoverbindungen

4.8.1. Vorbemerkungen

Durch die Koordination eines Liganden an ein Lewis-saures Zentrum werden die der koordinativen Bindung benachbarten Bindungen in ihrer Stärke beeinflusst.

Koordiniert zB. eine Carbonylverbindung wie Aceton über die CO-Gruppe an eine Lewis-Säure, so wird diese wegen des Ladungsabzugs aus der C=O-Doppelbindung geschwächt.



Im IR-Spektrum macht sich dies in einer langwelligen Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenz bemerkbar. Bei koordinierten Nitrilgruppen wird im allgemeinen der gegenteilige Effekt beobachtet. Während sich der freie Ligand durch die mesomeren Grenzformeln

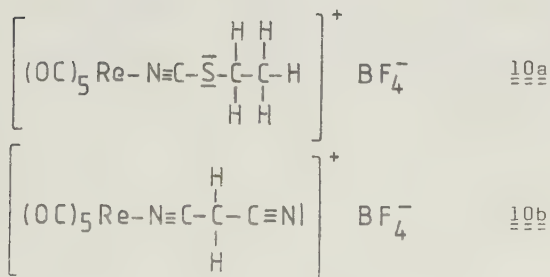


mit unterschiedlich hybridisiertem Stickstoff beschreiben läßt, ist dies für den Nitrilkomplex wegen der daraus

resultierenden unterschiedlichen Geometrie der C-N-M Einheit nicht möglich⁹⁰⁾. Bei linearer Anordnung dieser Gruppe, wie sie zB. für den $R-C\equiv N-BF_3$ -Komplex röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen wurde⁹¹⁾, ergibt sich dadurch ein verstärkter Dreifachbindungscharakter, der sich in einer kurzwelligen Verschiebung der $\nu(CN)$ Bande zeigt. Ausnahmen findet man bei π -Komplexen⁹²⁾, sowie bei σ -Komplexen mit elektronenreichen Metallzentren, die zu starker Rückkoordination von Ladung tendieren. So zeigen Nitrilkomplexe am $(NH_3)_5Ru^{II}$ -System eine langwellige Verschiebung der $\nu(CN)$ Bande, während am $(NH_3)_5Ru^{III}$ das Gegenteil beobachtet wird⁹³⁾.

4.8.2. Reaktion von 1 mit Ethylthiocyanat und Malonsäuredinitril

Durch Umsetzung von 1 mit C_2H_5SCN und $NC(CH_2)CN$ wurden die Verbindungen 10a und 10b erhalten.



Die über beide CN-Gruppen verbrückte Verbindung $[(OC)_5ReNC(CH_2)CNRe(CO)_5]^{2+} (BF_4^-)_2$ konnte nicht dargestellt werden. Wahrscheinlich liegt der Grund dafür in der sehr geringen Löslichkeit der Reaktanten (1 und 10b) in Methylenchlorid. Im Ethylthiocyanat sollte der Schwefel wegen seiner freien Elektronenpaare als weiteres nucleophiles Zentrum neben der Nitrilgruppe zur Koordination am Rhenium befähigt sein. Da jedoch im IR-Spektrum von 10a nur die um 60 cm^{-1} kurzweilig verschobene $\nu(CN)$ -Bande gefunden wird, kann darauf geschlossen werden, daß in 10a der Ligand über den Nitrilstickstoff koordiniert. Die Banden der Nitrilgruppen von 10b treten nur äußerst schwach auf. Im 1H -NMR-Spektrum von 10a werden die Protonen der CH_2 -Gruppe erwartungsgemäß stärker entschirmt, als die der von der Koordinationsstelle weiter entfernten $-CH_3$ Gruppe.

Tabelle 12: IR-Daten von 10a und 10b (cm^{-1})

	<u>10a</u>		<u>10b</u>	
$\nu(CO)$	2170 w	2105 sh ^{a)}	2170 w	2105 sh ^{a)}
	2063 vs	2031 s	2067 vs	2035 s
	2170 w	2100 sh ^{b)}	2165 w	2065 vs ^{b)}
	2050 vs	2000 vs	2022 vs	
	2172 w	2112 w ^{c)}		
	2067 vs	2025 s		

Fortsetzung von Tabelle 12:

v(CN)	2205 w ^{a)} 2205 w ^{c)}	2200 w ^{b)}	2260 vw	2305 vw ^{b)}
	im freien Liganden: 2140		im freien Liganden 2260	
v(CH)	2880 vw	2930 vw ^{b)} 2960 vw 3020 vw	2940 w	2980 w ^{b)}
v(CH)	1450 m	1430 w ^{b)} 1375 m	1372 m ^{b)}	
v(BF)	1050 vs,br ^{b)}		1050 vs,br ^{b)}	

a) in CH₃NO₂ b) in Nujol/Hostaflon c) in CH₂Cl₂

Tabelle 13: ¹H-NMR Daten von 10a und 10b (ppm)

Verbindung	δ(ppm)	δ des freien Liganden (ppm)	Koordinations- verschiebung
$\left[(\text{OC})_5\text{ReNCS}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{A}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{B}}{\text{C}}}-\text{H} \right]^+ \text{BF}_4^-$	A 3,39 q ^{a)}	3,06 q	0,33
	B 1,55 t	1,49 t	0,06
$\left[(\text{OC})_5\text{ReNC}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CN} \right]^+ \text{BF}_4^-$	4,44 s ^{b)}	4,20 s	0,22

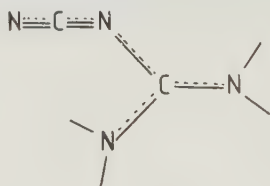
a) in CD₂Cl₂ b) in CD₃NO₂

4.9. Reaktion von 1 mit den ambidenten Liganden

Cyanamid und Dicyandiamid

4.9.1. Vorbemerkungen

Das Cyanamidmolekül ist linear gebaut und besitzt zwei mögliche Koordinationsstellen, die direkt aneinander gebunden sind. Das Dicyandiamid hat ein planares Schweratomgerüst, wobei nach den experimentell ermittelten Bindungsabständen die π -Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert sind^{94,95}).



Bei beiden Verbindungen ist die Frage von Interesse, ob die Koordination an ein Lewis-saures Zentrum über die Amid- oder die Nitrilgruppe erfolgt.

Cyanamid-Komplexe mit den Halogeniden der Elemente der 2. Nebengruppe wurden dargestellt, aber nicht näher charakterisiert, da in Gegenwart von Metallsalzen leicht Polymerisation eintritt⁹⁶). In den Pentammin-Kobalt(III)-Komplexen koordinieren Cyanamid^{97,98}), Dicyandiamid und Dimethylcyanamid⁹⁹) über die Nitrilgruppe. Aufgrund keiner

oder nur sehr geringer kurzweiliger Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Frequenz mit gleichzeitiger langweiliger Verschiebung der $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingung in den Cyanamid-Komplexen von Kobalt (II) und Nickel (II), wird hier eine Koordination über die Amidgruppe diskutiert^{100,101}).

Dimethylcyanamid koordiniert hingegen wahrscheinlich über den Nitrilstickstoff¹⁰²). Bei der Reaktion von Cyanamid mit Nickelcarbonyl wurde gleichzeitige Koordination über das freie Elektronenpaar des Nitril-Stickstoffatoms und das π -System der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung nachgewiesen.

(103-105) Die $\nu(\text{CN})$ -Bande erfährt dabei eine drastische Verschiebung zu tiefen Wellenzahlen. Weitere bekannte

Komplexe mit gleichzeitiger σ und π -Koordination sind



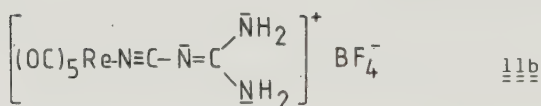
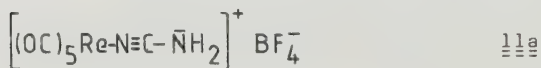
Bei Chrom- und Molybdäncarbonyl-Komplexen wurde dagegen nur σ -Koordination gefunden^{106,109}), während die Bindung

im $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{NCNSbCl}_5$ mit einem C-N-Sb-Winkel von 133°

weder reine σ noch π -Symmetrie aufweist.¹¹⁰⁾

4.9.2. Umsetzung von 1 mit Cyanamid und Dicyandiamid

Durch Umsetzung von 1 mit Cyanamid und Dicyandiamid wurden die Verbindungen 11a und 11b dargestellt.



Für beide Verbindungen wird wie bei den Pentammin-Kobalt(III)-Komplexen eine kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Bande gefunden. Eine gleichzeitige langwellige Verschiebung im $\nu(\text{NH})$ -Bereich von 11a kann wohl durch Wasserstoffbrücken zwischen der Amidgruppe und dem freien BF_4^- Ion gedeutet werden. Entsprechend erscheint auch die $\nu(\text{BF})$ -Bande stark aufgespalten.

Für 11b wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die die Koordination über den Nitrilstickstoff beweist. Die Erhöhung der Bindungsordnung der Nitrilgruppe zeigt sich dabei in einer leichten Verkürzung der $\text{C}\equiv\text{N}$ Bindungslänge von 122 pm im freien Liganden, auf 116,3 pm im Komplex.

Abbildung 1: Molekülstruktur von 11b

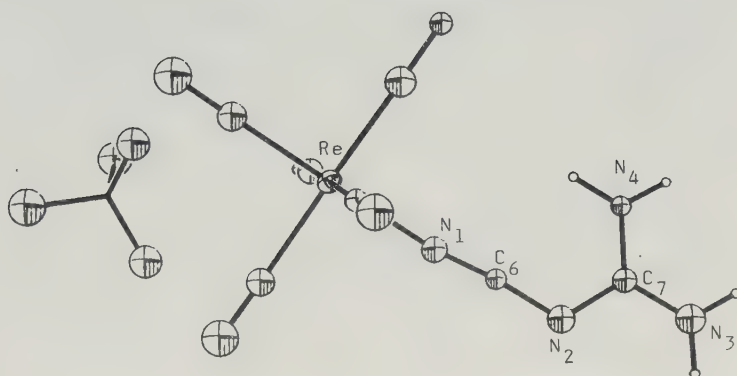


Tabelle 14: Wichtige Bindungsabstände und Winkel von 11b

Bindung	Abstand (pm)	Winkel (Grad)
Re N ₁	212,8 (8)	
N ₁ C ₆	116,3 (11)	
C ₆ N ₂	129,5 (11)	
N ₂ C ₇	135,3 (13)	
C ₇ N ₃	131,6 (13)	
C ₇ N ₄	134,3 (12)	
Re N ₁ C ₆		171,0 (7)
N ₁ C ₆ N ₂		171,5 (11)

Fortsetzung von Tabelle 14:

Bindung	Abstand (pm)	Winkel (Grad)
C ₆ N ₂ C ₇		117,5 (8)
N ₂ C ₇ N ₃		118,1 (8)
N ₂ C ₇ N ₄		122,7 (8)
N ₃ C ₇ N ₄		119,1 (9)

Tabelle 15: IR-Daten von 11a, 11b und von den freien Liganden (cm⁻¹)

	<u>11a</u>	<u>11b</u>	Cyanamid	Dicyandiamid
v(CO)	2170 w a) 2050 s 1980 vs	2161 w a) 2105 w 2040 vs 1992 vs		
	2170 w b) 2060 vs 2023 s	2165 w b) 2093 sh 2055 vs 2011 s		
v(CN)	2380 vw a) 2310 m 2308 m b)	2260 s a) 2200 w 2260 s b) 2200 w	2210 w a) 2260 vs	2160 s a) 2208 s
v(NH)	3350 m a) 3260 m 3150 m	3460 s a) 3355 s 3255 m	3365 s a) 3270 s	3380 vs a) 3260 vs
v(BF)	1110 m a) 990 m	1050 vs,br a)		

a) in Nujol/Hostafilon b) in CH₃NO₂

4.10. Reaktion von 1 mit den Cyanoolefinen Tetracyano- chinodimethan und Tetracyanoethen

4.10.1. Vorbemerkungen

Die Reaktivität von TCNQ wird ebenso wie die von TCNE, durch die hohe π -Acidität bestimmt, die sich aus dem starken Elektronenzug der vier Cyanogruppen ergibt. So werden einerseits mit aromatischen Kohlenwasserstoffen stabile Charge-Transfer-Komplexe gebildet, andererseits besteht bei der Reaktion mit Metallen wie Kupfer oder mit Metalljodiden die Tendenz zur Bildung von Radikal-anionen¹¹¹⁾. Auch metallorganische Verbindungen wie der 19-Elektronen-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}$ können reduzierend wirken und zu salzartigen Produkten wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}]^+\text{TCNQ}^-$ führen¹¹²⁾. In seinem komplex-chemischen Verhalten ist das TCNE weitgehend den Al-kenen an die Seite zu stellen. So wurde bereits eine große Zahl von π -Komplexen dargestellt. Beispiele sind:

$(\text{OC})_5\text{MTCNE} \quad \text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W} \quad ^{113)}$
 $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{X})\text{MTCNE} \quad \text{M} = \text{Rh}, \text{Ir},$
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{CN}, \quad ^{114}, ^{116)}$
 $(\text{PPh}_3)_2\text{PtTCNE} \quad ^{117)}, (\text{PET}_3)_2(\text{H})(\text{CN})\text{PtTCNE} \quad ^{118)}$ und
 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdTCNE} \quad ^{119)}$.

Allen π -Komplexen gemeinsam und deshalb diagnostisch wert-

voll ist eine langwellig verschobene $\nu(\text{CN})$ -Bande. Im freien Liganden treten dagegen zwei Banden bei 2260 und 2228 cm^{-1} auf¹²⁰⁾. Eine für den Komplex $[(\text{CH}_3)_3\text{CNC}]_2\text{NiTCNE}$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt eine Aufweitung des C-C Abstandes von 131,7 pm im freien Liganden, auf 146,5 pm für gebundenes TCNE¹²²⁾. Mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{X})$ ($\text{X}=\text{Hal}$) reagiert TCNE unter Reduktion zu TCNE^- und Koordination über eine Nitrilgruppe. Dabei verschiebt sich die $\nu(\text{CN})$ -Frequenz zu höheren Wellenzahlen. Die Anzahl der $\nu(\text{CN})$ -Banden erhöht sich aufgrund der niedrigeren Symmetrie des Liganden, auch tritt eine im freien TCNE IR-inaktive $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung bei 1400 cm^{-1} auf. TCNE^- wirkt hier als harte σ -Base¹²³⁾. In gleicher Weise wird im $[(\text{acacen})\text{Co}(\text{py})]_2\text{TCNE}$ eine Verbrückung über die Nitrilgruppen angenommen¹²⁴⁾. Bei der Reaktion mit $(\text{PPh}_3)_3(\text{H})(\text{CO})\text{Ir}$ und $(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_3)(\text{CO})\text{Ir}$ wird 1,4-Addition unter Bildung eines Keteniminato-Komplexes beobachtet¹¹⁶⁾. Von analogen 1,2-bzw. 1,4-Additionen wird auch bei der Reaktion mit Alkylkomplexen berichtet¹²⁵⁾.

4.10.2. Umsetzung von 1 mit TCNE und TCNQ

Die Reaktionsprodukte von 1 mit TCNE 12a und TCNQ 12b sind intensiv rotviolett gefärbt und nur bei tiefer Temperatur einige Zeit haltbar. Sie lösen sich nur in stark

polaren Solventien wie Acetonitril oder Nitromethan, wobei innerhalb weniger Minuten Zersetzung unter Gelb- bis Braunfärbung eintritt. Die IR-Spektren beider Verbindungen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich weisen sie als kationische Pentacarbonyle aus. Die Lage der Banden entspricht der von anderen Nitrilkomplexen. Im $\nu(\text{CN})$ -Bereich von 12a werden neben den Banden bei 2220 cm^{-1} und 2250 cm^{-1} , die den unkoordinierten Nitrilgruppen zugeordnet werden, zwei neue, kurzwellig verschobene Banden bei 2279 und 2290 cm^{-1} gefunden. Die Verschiebung um 30 bzw. 40 Wellenzahlen spricht für eine Koordination der Nitrilgruppen. Die $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung scheidet wohl wegen ihrer sehr geringen Basizität als Koordinationsstelle aus. Ebenso wird die für π -Koordination charakteristische langwellig verschobene $\nu(\text{CN})$ -Bande nicht beobachtet. Da aufgrund der Elementaranalyse eine TCNE verbrückte Verbindung gefordert werden muß, kommen zwei Strukturvorschläge in Betracht:

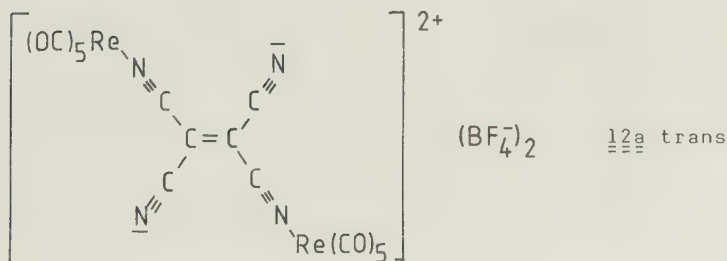


Tabelle 16: IR-Daten von 12a, 12b und von den freien Liganden (cm^{-1})

	<u>12a</u>	TCNE	<u>12b</u>	TCNQ
$\nu(\text{CO})$	2165 m ^{a)} 2120 w 2055 vs 2020 sh 2170 w ^{b)} 2065 vs 2035 m,sh		2165 m ^{a)} 2110 w 2050 vs 2025 sh 2170 w ^{b)} 2065 s 2035 m	
$\nu(\text{CN})$	2290 sh ^{a)} 2279 m 2250 w 2220 sh	2260 m ^{a)} 2228 m	2265 m ^{a)} 2220 m	2220 m ^{a)}
$\nu(\text{CC})$			1540 m ^{a)}	1540 m ^{a)}
$\nu(\text{BF})$	1050 vs,br ^{a)}		1050 vs,br ^{a)}	

a) in Nujol/Hostaflon b) in CH_3CN

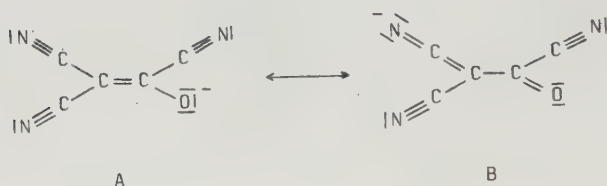
4.11. Reaktion von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ mit KTCNE und LiTCNQ in Wasser

4.11.1. Vorbemerkungen

Sowohl KTCNE als auch LiTCNQ sind in Wasser löslich.

Während letzteres bei Ausschluß von Sauerstoff in wässriger Lösung recht stabil ist¹¹¹⁾, hydrolysiert KTCNE leicht unter Bildung von $\text{K}^+[(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{O}]^-$ ¹²⁷⁾,

Kaliumtricyanethenolat (TCEA). TCEA wurde auch bei der Reaktion von Ferrocen mit TCNE unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit erhalten^{128,129}). Wie die C=C und C-O Bindungsabstände zeigen, sind beide Resonanzformeln A und B von Bedeutung.



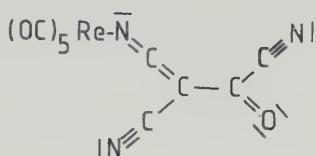
Für die Lage der $\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{CO})$ -Banden werden 2203 cm^{-1} , 2180 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} angegeben¹²⁸).

4.11.2. Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ mit KTCNE in Wasser

Bei dieser Umsetzung erfolgte Hydrolyse von KTCNE und Bildung des TCEA-Komplexes 13a.

Bei Koordination von TCEA über den Sauerstoff wäre eine langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Bande zu erwarten. Dies ist aber nicht der Fall. Dagegen wird die übliche kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Bande beobachtet. Eine bei 1322 cm^{-1} erscheinende Bande wird der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung zugeordnet.

Für 13a kann folgende Struktur vorgeschlagen werden:



13a

Tabelle 17: IR-Daten von 13a und TCEA (cm^{-1})

	<u>13a</u>	TCEA
v(CO)	2165 m 2100 m 2050 vs 2005 s a) 2168 w 2100 sh 2060 vs 2025 s b)	
v(C=O)	1612 s a)	1595
v(C=C)	1322 m a)	
v(CN)	2240 s 2200 m a)	2203 2180

a) in Nujol b) in CH_3CN

4.11.3. Umsetzung von $[(OC)_5Re(OH)_2]^+$ mit LiTCNQ in Wasser

LiTCNQ reagiert in Wasser mit $[(OC)_5Re(OH)_2]^+$ zu einem 1:1 Addukt $\underline{\underline{13b}}$, das im $\nu(CO)$ und $\nu(CN)$ -Bereich insgesamt sieben Banden aufweist. Die Banden bei 2165 cm^{-1} , 2104 cm^{-1} , 2052 cm^{-1} und 1989 cm^{-1} können den A_1^1 -, B_1 -, E - und A_1^2 - $\nu(CO)$ -Schwingungen der Pentacarbonyleinheit zugeordnet werden. Zwei weitere Banden bei 2205 cm^{-1} und 2180 cm^{-1} liegen im Bereich von Valenzschwingungen nicht koordinierter Nitrilgruppen des LiTCNQ. Eine letzte Bande bei 2120 cm^{-1} müßte dann einer koordinierten Nitrilgruppe zugewiesen werden, wobei allerdings aufgrund ihrer langwelligen Verschiebung eine π -Koordination zu postulieren wäre. Dies erscheint als nicht sehr wahrscheinlich, würde aber die leichte Abspaltung des Liganden erklären. So reagiert $\underline{\underline{13b}}$ mit Acetonitril sofort unter Freisetzung von $TCNQ^-$, das durch IR-spektroskopischen Vergleich mit LiTCNQ nachgewiesen werden kann. Die Lösung zeigt auch die für freies $TCNQ^-$ charakteristische leuchtend grüne Farbe. Die Banden im $\nu(CO)$ -Bereich sind identisch mit denen des bekannten $[(OC)_5Re(CH_3CN)]^+BF_4^-$ -Komplexes. Beim Verreiben von $\underline{\underline{13b}}$ in KBr erfolgt Zersetzung unter Bildung von $(OC)_5ReBr$ und $TCNQ^-$. Ein begründeter Strukturvorschlag kann mit diesen Daten allerdings nicht gegeben werden.

Versuche zur Züchtung von Kristallen scheiterten an der sehr geringen Löslichkeit von 13b in schlechten Donorsolventien wie CH_2Cl_2 oder CH_3NO_2 .

Tabelle 18: IR-Daten von 13b und von Vergleichsverbindungen (cm^{-1})

	<u>13b</u>	Zersetzungsprodukt in Acetonitril	LiTCNQ	$[(\text{OC})_5\text{ReCH}_3\text{CN}]^+ \text{BF}_4^-$
$\nu(\text{CO})$	2165 w a) 2104 w 2052 vs 1989 s	2171 w b) 2063 vs 2032 s		2170 w b) 2062 vs 2031 s
$\nu(\text{CN})$	2205 w a) 2180 s 2120 s	2183 m 2155 w	2183 m b) 2155 w 2205 m a) 2179 m	

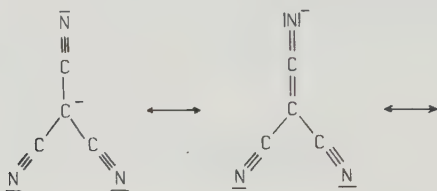
a) in Nujol b) in CH_3CN

4.12. Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ mit Kaliumtricyanmethanid und Natriumdicyanamid

4.12.1. Vorbemerkungen

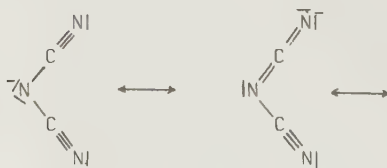
Das komplexchemische Verhalten der Pseudohalogenide $\text{C}(\text{CN})_3^-$ und $\text{N}(\text{CN})_2^-$ war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen¹³⁰⁾. Die Röntgenstrukturanalyse des Kaliumtricyanmethanids¹³¹⁾ zeigt, daß es sich um ein

planares Anion handelt, das durch folgende mesomere Grenzformeln beschrieben werden kann:

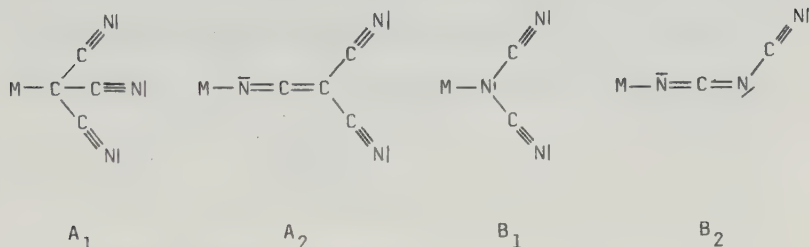


Die CN- und CC-Bindungsabstände betragen 119 pm bzw. 141 pm. Die starke $\nu(\text{CN})$ -Bande erscheint bei 2170 cm^{-1} , die der $\nu(\text{CC})$ -Schwingung bei 1236 cm^{-1} (32).

Das Dicyanamid-Anion ist ebenfalls planar, wobei der C-N-C Winkel $120,3^\circ$ beträgt (59). Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie werden zwei IR-aktive $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen (A_1 und B_1) bei 2179 cm^{-1} und 2232 cm^{-1} gefunden. Eine dritte Bande bei 2286 cm^{-1} wird der Kombinationsschwingung ($\nu_s + \nu_{as}(\text{NC})$) zugeordnet. Das Anion kann durch folgende Grenzformeln charakterisiert werden:

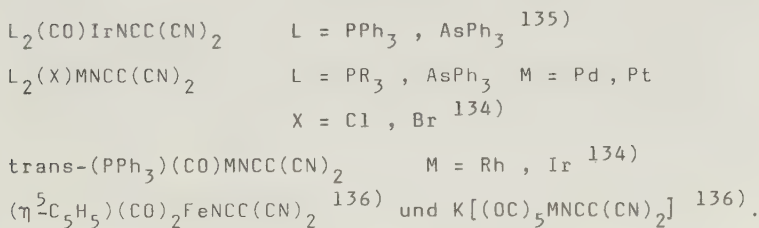


In Metallkomplexen kommen somit für beide Liganden folgende Koordinationsmöglichkeiten in Betracht:



Koordination über den Methanidkohlenstoff nach A_1 wurde im trans- $(PPh_3)_2(H)Pt(C(CN)_3)$ und im cis- $(PPh_3)_2(Cl)Pt(C(CN)_3)$ angenommen¹³⁴⁾. Bei der überwiegenden Mehrzahl aller Tricyanmethanid-Komplexe liegt dagegen eine Bindung über den Nitrilstickstoff nach A_2 vor.

Einige Beispiele für solche Dicyanketeniminato-Komplexe sind:

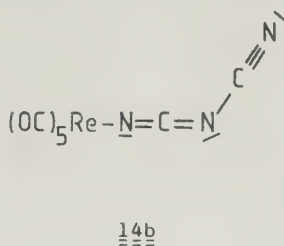
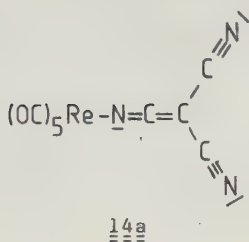


Mit zweiwertigen Übergangsmetallen reagieren $C(CN)_3^-$ und $N(CN)_2^-$ in wäßriger Lösung zu pseudohalogenidver-

brückten, oktaedrisch koordinierten, polymeren Komplexverbindungen¹³⁷⁻¹⁴⁰). An den monomeren Verbindungen $(\text{PR}_3)(\text{NO})_2\text{MNC}(\text{CN})_2$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ und dem polymeren $[(\text{NO})\text{NiNC}(\text{CN})_2]_n$ ¹⁴¹ wurde ebenfalls NC-Koordination bzw. Brückenbildung nachgewiesen. Eine Bindung am Amidstickstoff nach B_1 wie im $[\text{Pd}(\text{N}(\text{CN})_2)_4]^{2-}$ ^{130,160} oder in polymeren Koordinationsverbindungen mit $\text{N}(\text{CN})_2^-$ als dreizähligen Liganden ist selten¹⁴²). Dagegen koordiniert $\text{N}(\text{CN})_2^-$ als zweizähliger Ligand, wie am polymeren Dimethylzinn-bis-Dicyanamid röntgenographisch nachgewiesen wurde, nur über die Nitrilgruppen¹⁴³). Im allgemeinen beobachtet man in Metall-Komplexen des $\text{N}(\text{CN})_2^-$ und des $\text{C}(\text{CN})_3^-$ mit zunehmender Zähligkeit des Liganden eine kurzweilige Verschiebung der $\text{V}(\text{CN})$ -Banden¹⁴²). Die bei einzähliger Koordination von $\text{C}(\text{CN})_3^-$ über eine Nitrilgruppe durch Symmetrierniedrigung von D_{3h} auf C_{2v} erwarteten drei $\text{V}(\text{CN})$ -Valenzschwingungen ($2\text{A}_1, \text{B}_2$) werden nicht immer beobachtet¹³⁶), während in Komplexen mit einzähligen $\text{N}(\text{CN})_2^-$ -Liganden (C_s -Symmetrie) in der Regel beide $\text{V}(\text{CN})$ -Schwingungen gefunden werden¹⁴²).

4.12.2. Umsetzung von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+ BF_4^-$ mit $K[C(CN)_3]$
und $Na[N(CN)_2]$

Wegen der sehr geringen Basizität von $C(CN)_3^-$ ¹⁴⁴⁾ und $N(CN)_2^-$ ¹³³⁾, kann die Umsetzung mit $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ in Wasser erfolgen. Die nach einigen Stunden isolierten farblosen Verbindungen 14a und 14b sind an Luft stabil und können aus Nitromethan/Diethylether umkristallisiert werden.



Neben den Pentacarbonylbanden zeigen beide Verbindungen im Lösungsmittel-Spektrum zwei $\nu(\text{CN})$ Banden. Im Nujol-Spektrum von 14a werden dagegen alle drei erwarteten $\nu(\text{CN})$ -Banden gefunden. 14b zeigt neben den beiden $\nu(\text{CN})$ -Banden eine weitere bei höheren Wellenzahlen, die etwas verbreitert ist. Sie wird der Kombinationsschwingung ($\nu_s + \nu_{as}(\text{CN})$) zugeordnet. Von 14a und 14b wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, die die Koordination über die Nitrilgruppen bewiesen.

Tabelle 19: IR-Daten von 14a, 14b und von den freien
Liganden (cm^{-1})

	<u>14a</u>	$\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$	<u>14b</u>	$\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$
$\nu(\text{CO})$	2165 m a) 2100 vw 2050 vs 2010 s 2165 w b) 2090 sh 2058 vs 2015 s		2159 m a) 2090 sh 2040 vs 1995 s 2162 w b) 2090 sh 2054 vs 2005 s	
$\nu(\text{CN})$	2180 m a) 2195 m 2250 m 2179 s b) 2240 m	2170 m a)	2180 m a) 2250 m 2179 s b) 2250 m	2179 m a) 2232 m
$\nu(\text{CC})$	1260 m a) 1230 w	1238 m a)		
$\nu(\text{NC})$			1355 m a) 920 w	1344 m a) 930 w
$\nu_{\text{s}} + \nu_{\text{as}}(\text{NC})$			2300 m a)	2286 m a)

a) in Nujol/Hostaflon b) in CH_3NO_2

Abbildung 2: Molekülstruktur von 14a

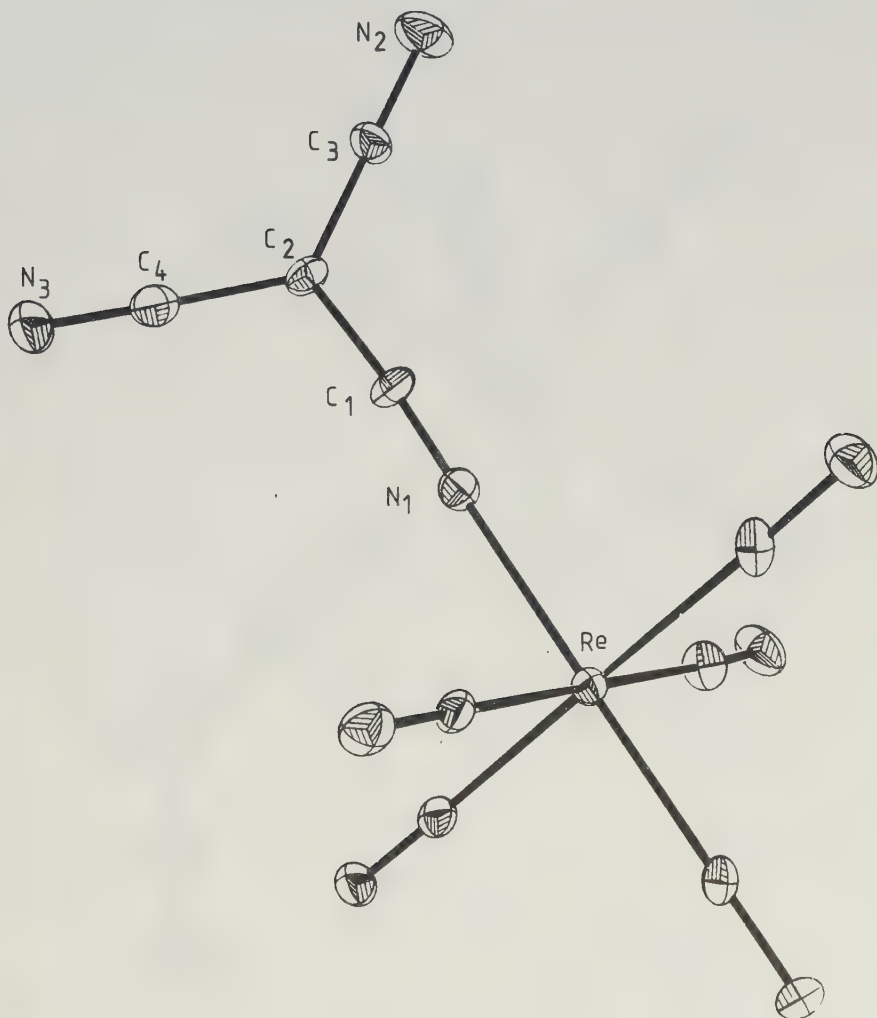


Abbildung 3: Molekülstruktur von 14b

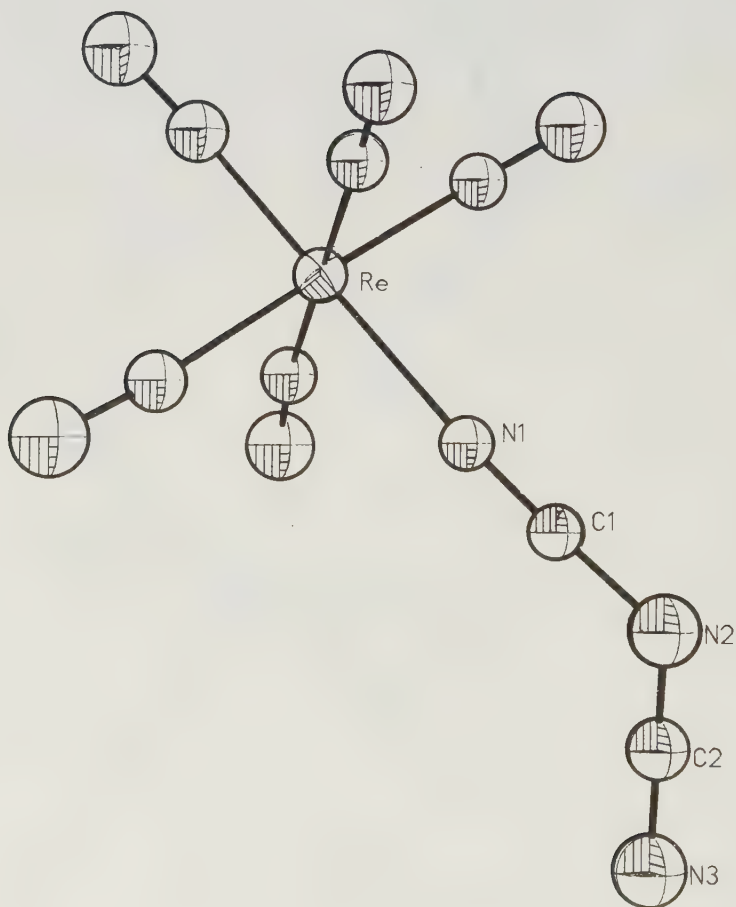


Tabelle 20: Wichtige Bindungsabstände und Winkel von 14a

Bindung	Abstand (pm)	Winkel (Grad)
Re N ₁	211,2 (9)	
N ₁ C ₁	114,4 (13)	
C ₁ C ₂	140,6 (15)	
C ₂ C ₃	143,4 (18)	
C ₂ C ₄	139,7 (15)	
C ₄ N ₃	116,1 (19)	
C ₃ N ₂	116,3 (16)	
Re N ₁ C ₁		179,2 (8)
N ₁ C ₁ C ₂		174,7 (12)
C ₁ C ₂ C ₄		118,8 (10)
C ₁ C ₂ C ₃		120,1 (11)
C ₄ C ₂ C ₃		121,1 (10)
C ₂ C ₄ N ₃		178,3 (15)
C ₂ C ₃ N ₂		179,2 (14)
		360,0

Winkelsumme der C(CN)₃-Einheit:

Tabelle 21: Wichtige Bindungsabstände und Winkel von 14b

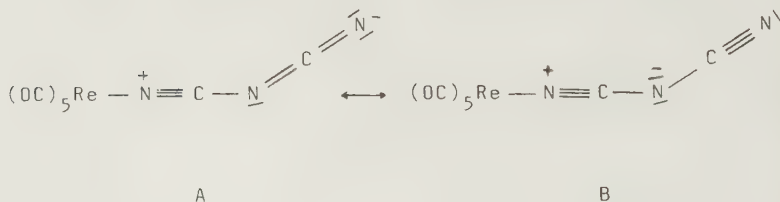
Bindung	Abstand (pm)	Winkel (Grad)
Re N ₁	213,3 (15)	
N ₁ C ₁	113,6 (24)	
C ₁ N ₂	131,4 (28)	
N ₂ C ₂	119,7 (33)	
C ₂ N ₃	121,7 (34)	
Re N ₁ C ₁		168,8 (13)
N ₁ C ₁ N ₂		173,0 (20)
C ₁ N ₂ C ₂		122,1 (20)
N ₂ C ₂ N ₃		174,8 (24)

Wie die Winkelsumme der $C(CN)_3$ -Einheit von 360° zeigt, bleibt in 14a die Planarität des Liganden erhalten.

Die C-N Bindungslänge verkürzt sich durch die Koordination nur unwesentlich um etwa 2 pm. Im Vergleich zum $Na[C(CN)_3]$ ¹³¹⁾ verkürzt sich der Metall - N Abstand von 237,3 pm auf 211,2 pm.

In 14b ist die Länge der koordinierten C - N Bindung kürzer als die der nicht koordinierten und liegt im Bereich der $C \equiv N$ Dreifachbindung im Dimethylzinn-bis-Dicyanamid ¹⁴³⁾ von 113 pm. Die zentralen C - N Bindungen sind gleichfalls stark verschieden. Dabei unterscheidet sich die Bindungslänge der nicht koordinierten CN-Gruppe nur unwesentlich von der benachbarten zentralen N - C Bindung.

14b läßt sich durch die beiden mesomeren Grenzformeln A und B beschreiben, wobei der Formel A größeres Gewicht zukommt.



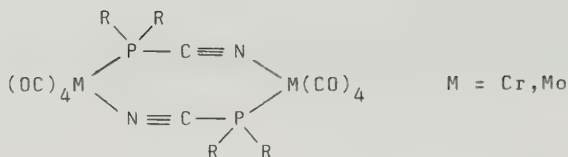
4.13. Reaktion von 1 mit Dicyanophosphid und Phosphortricyanid

4.13.1. Vorbemerkungen

Das von Schmidpeter¹⁴⁵⁾ erstmals als Natriumsalz hergestellte Dicyanophosphid ist in die Reihe der Pseudohalogenide einzuordnen. Die Reaktivität gegenüber Metallcarbonylen wurde bereits untersucht¹⁴⁶⁾. So konnte in der Verbindung $[(OC)_5CrP(CN)_2]^-$ aufgrund der ^{31}P -NMR-Daten sowie der IR-Spektren die Koordination des Liganden über das Phosphor-Atom nachgewiesen werden. Die analogen Molybdän- und Wolfram-Verbindungen wurden ebenfalls dargestellt.

Phosphortricyanid wirkt gegenüber Lewis-Basen wie Pyridin oder Dimethylsulfoxid wegen seiner freien 3d-Orbitale als Lewis-Säure¹⁴⁷⁾. Auch Halogenide werden unter Bildung von $XP(CN)_3^-$ addiert. Mit $X = Br^-$, I^- tritt Dimerisierung zu $[XP(CN)_3]_2^{2-}$ ein¹⁴⁸⁾.

Andererseits könnte aufgrund des freien Elektronenpaares am Phosphor $P(CN)_3$ auch als σ -Donor gegenüber metallorganischen Lewis-Säuren fungieren. Die Cyano-Gruppe ist ebenfalls als mögliche Koordinationsstelle in Betracht zu ziehen. Im $[M_2(CO)_8[R_2P(CN)]_2]$ sind beide Koordinationsmöglichkeiten realisiert¹⁴⁹⁾.



4.13.2. Umsetzung von 1 mit Natriumdicyanophosphid

Die durch Umsetzung von 1 mit $\text{Na}[\text{P}(\text{CN})_2]$ bei tiefer Temperatur erhaltene Verbindung $(\text{OC})_5\text{ReP}(\text{CN})_2$ 15a scheint nach den spektroskopischen Daten den isoelektronischen anionischen Chrom-, Molybdän- und Wolframverbindungen $[(\text{OC})_5\text{MP}(\text{CN})_2]^-$ analog zu sein. So wird auch bei 15a eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals gefunden.

Im Pentacarbonylbereich des IR-Spektrums erscheint die A_1^2 -Bande im Vergleich zum Tricyanmethanid-Komplex nach höheren Wellenzahlen verschoben, während für die A_1^1 - und die E-Bande das Gegenteil der Fall ist. Dies läßt sich auch bei den entsprechenden Chrom- und Wolframkomplexen beobachten. Die Erklärung dafür dürfte -ähnlich wie bei den Triarylphosphan-Komplexen, die auf Seite 60 beschrieben werden- in einer direkten Übertragung von Elektronendichte vom Phosphor in antibindende Orbitale der cis-ständigen Carbonylgruppen liegen. Die $\nu(\text{CN})$ -Banden von 15a lassen sich nicht eindeutig erkennen, da im gleichem Bereich die starken

$\nu(\text{CO})$ -Banden auftreten. Möglicherweise kann eine schwache Bande bei 2240 cm^{-1} der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung zugeordnet werden.

Tabelle 22: $\nu(\text{CO})$ -Banden von 15a und von Vergleichsverbindungen (cm^{-1})

	A_1^1	E	A_1^2	Lit.
$(\text{OC})_5\text{ReP}(\text{CN})_2^{\text{a)}$	2150 m	2048 vs	2030 s	diese Arbeit
$(\text{OC})_5\text{ReNCC}(\text{CN})_2^{\text{a)}$	2175 m	2058 vs	2016 s	"
$(\text{OC})_5\text{WP}(\text{CN})_2^{-\text{b)}$	2063	2058	1930	150)
$(\text{OC})_5\text{WNCC}(\text{CN})_2^{-}$	2074	2037	1893	136)
$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CN})_2^{-}$	2053	1930	1900	146)
$(\text{OC})_5\text{CrNCC}(\text{CN})_2^{-}$	2071	1947	1892	136)

a) in CH_2Cl_2 b) in THF

Tabelle 23: ^{31}P -NMR Daten von 15a und von Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Lit.
$(\text{OC})_5\text{ReP}(\text{CN})_2^{\text{a)}$	-167,4	diese Arbeit
$(\text{OC})_5\text{WP}(\text{CN})_2^{-}$	-154,8	146)
$(\text{OC})_5\text{MoP}(\text{CN})_2^{-}$	-143	146)
$(\text{OC})_5\text{CrP}(\text{CN})_2^{-}$	-108	146)
$\text{P}(\text{CN})_2^{-}$	-193,7	146)

a) in CH_2Cl_2

4.13.3. Umsetzung von 1 mit Phosphortricyanid

Die Umsetzung von 1 mit Phosphortricyanid führt zu einer außerordentlich hydrolyseempfindlichen Verbindung 15b, die nach der Elementaranalyse ein Addukt aus einer $\text{P}(\text{CN})_3$ - und drei $(\text{OC})_5\text{Re}$ -Einheiten darstellt. Das Auftreten von nur einer, gegenüber freiem $\text{P}(\text{CN})_3$ um 15 cm^{-1} kurzweilig verschobenen $\nu(\text{CN})$ -Bande würde diese Annahme stützen. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechen nach Lage und Intensität einem kationischen Pentacarbonyl, wobei in Acetonitril die E-Bande aufgespalten erscheint. Dies kann auf die Störung der C_{4v} -Symmetrie durch den $\text{P}(\text{CN})_3$ -Liganden mit dreizähliger Symmetrie zurückgeführt werden. Die Lage der $\nu(\text{BF}_4^-)$ -Schwingung entzieht sich allerdings einer einleuchtenden Erklärung, erscheint sie doch mit drei Banden bei 1130 cm^{-1} , 900 cm^{-1} und 700 cm^{-1} so stark aufgespalten, daß dies mit dem Vorliegen von unkoordiniertem BF_4^- (T_d -Symmetrie) nicht zu vereinbaren ist. Das Vorliegen eines intakten BF_4^- -Ions kann jedoch durch Hydrolyse von 15b nachgewiesen werden. Beim Verreiben an Luft in KBr erscheint im IR-Spektrum eine wie üblich breite und starke $\nu(\text{BF}_4^-)$ -Bande bei 1060 cm^{-1} . Gleichzeitig entsteht als einziges Pentacarbonyl die bekannte Verbindung $(\text{OC})_5\text{ReCN}$ 15c. Ein Kristalleffekt kommt als Ursache für die beobachtete Aufspaltung der $\nu(\text{BF}_4^-)$ -

Schwingung nicht in Betracht, da diese auch in Acetonitril gefunden wird. In Lösung ist 15b nur sehr begrenzt haltbar, auch hier fällt nach kurzer Zeit schwerlösliches 15c aus. Diese Zersetzung konnte auch durch Verwendung weitgehend absoluter Lösungsmittel nicht verhindert werden. Die Frage ob es sich bei 15b überhaupt um eine definierte Verbindung handelt, bzw. nach deren Konstitution, kann vermutlich nur durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Versuche zur Züchtung von geeigneten Einkristallen ergaben bisher immer nur Kristalle von 15c.

Tabelle 24: IR-Daten von 15b (cm^{-1})

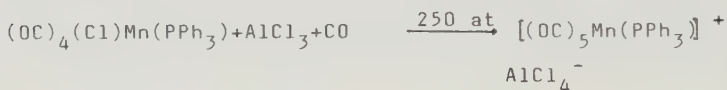
v(CO)	2160 m	2050 s,sh	2025 vs	a)
	2159 m	2058 s	2045 s	2025 sh b)
v(CN)	2222 m	a)		
	2222 m	b)		
v(BF)	1130 s	900 s	700 m	a)

a) in Nujol/Hostafilon b) in CH_3CN

4.14. Reaktion von 1 mit Phosphanen

4.14.1. Vorbemerkungen

Neutrale Pentacarbonyltriphenylphosphan-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram sind schon lange bekannt (151-156). Die erste isoelektronische kationische Verbindung stellten Kruck und Höfler dar¹⁵⁷⁾:



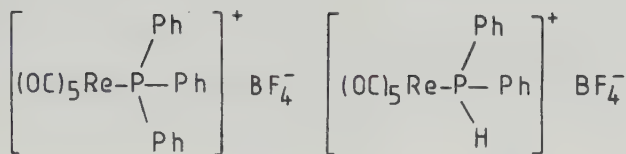
Durch eine andere Methode ist auch die Rheniumverbindung zugänglich^{158,76)}.



Auch die Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{MnOC10}_3$ mit Triphenylphosphan wurde bereits durchgeführt^{14,161)}

4.14.2. Umsetzung von 1 mit Triphenylphosphan und Diphenylphosphan

Durch Umsetzung von 1 mit Triphenylphosphan und Diphenylphosphan wurden die Verbindungen 16a und 16b dargestellt.



16a

16b

Die IR-Spektren entsprechen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich den Literaturangaben. Das auffälligste Merkmal der kationischen Phosphan-Komplexe ist die ungewöhnlich tiefe Lage der A_1^1 -Bande, sowie die sehr stark kurzwellig verschobene A_1^2 -Bande, die als leichte Asymmetrie an der hochfrequenten Seite der E-Bande noch erkennbar ist. Dies wird als direkte Übertragung von Elektromendichte aus dem diffusen σ -Donororbital des Phosphanliganden in antibindende π^* -Orbitale der cis-ständigen Carbonylgruppen gedeutet (156,76).

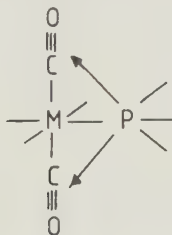


Tabelle 25: IR-Daten von 16a und 16b

	<u>16a</u>	<u>16b</u>
v(CO)	2158 m 2097 w ^{a)} 2065 sh 2048 vs 2160 m 2100 m ^{b)} 2040 vs	2162 m 2102 w ^{a)} 2065 sh 2052 vs 2162 m 2100 m ^{b)} 2040 vs
v(CH)	3080 vw 3060 vw ^{b)} 3020 vw	3085 vw 3060 vw ^{b)} 3020 vw
v(BF)	1050 vs,br ^{b)}	1050 vs,br ^{b)}

a) in CH₂Cl₂ b) in Nujol/Hostaflon

¹H-NMR Daten: 16a 7,62 ppm (m)
16b 7,60 ppm (10H,m)
 7,40 ppm (1H,d,J(³¹P-H) 412Hz)

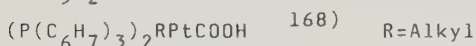
4.15. Reaktion von 16a und 16b mit Kaliumhydroxid und Natriummethanolat

4.15.1. Vorbemerkungen

Der nucleophile Angriff von OH⁻ an dem koordinierten Carbonylkohlenstoff stellt den einleitenden Schritt der Hieber-Basenreaktion dar¹⁶²⁾. Im allgemeinen erfolgt dabei β-Hydridübertragung und Abspaltung von

CO₂ unter Bildung von Metallcarbonylhydriden.

Infolge der Instabilität der primären Additions-
produkte sind metallorganische Hydroxycarbonyl-
Komplexe recht selten. Folgende Verbindungen sind
bisher bekannt:



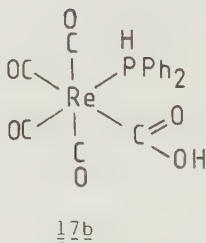
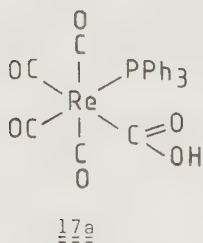
Unabhängig von uns wurde vor kurzem über $(\text{PPh}_3)(\text{OC})_4\text{MnCOOH}$
berichtet¹⁶⁹⁾. Durch Umsetzung von kationischen Bis-
(triphenylphosphan)-Tetracarbonylen vom Mangan und
Rhenium in methanolischer Kalilauge wurden die Kom-
plexe $(\text{PPh}_3)_2(\text{OC})_3\text{MCOOCH}_3$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ erhalten¹⁷⁰⁾.
Es entstehen dabei trotz der im Vergleich zur Alkoholat-
Ionenkonzentration hohen Hydroxid-Ionenkonzentration
nicht die Hydroxycarbonyl-Verbindungen, was auf das
Vorliegen folgender Gleichgewichte zurückgeführt wird:



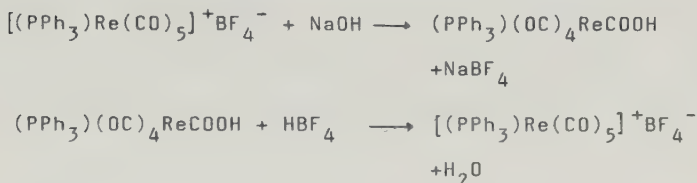
Durch die Schwerlöslichkeit der Methoxycarbonyle in Methanol wird das Gleichgewicht der zweiten Reaktion nach rechts verschoben. Eine große Zahl weiterer Alkoxycarbonyl-Komplexe vom Fe, Ru, Os, Co, Ir und Pt ist bekannt^{171,183}).

4.15.2. Umsetzung von 16a und 16b mit Kaliumhydroxid in wäßriger Lösung

Die Verbindungen 16a und 16b lösen sich bei Raumtemperatur in Wasser. Die Löslichkeit ist allerdings sehr gering, sie beträgt etwa 1mg/ml für 16a und 3-4mg /ml für 16b. Tropft man in die wäßrigen Lösungen von 16a und 16b sehr vorsichtig 0,01 normale wäßrige KOH ein, so fallen die Komplexe 17a (farblos) und 17b (gelb) aus. Die ursprünglich beabsichtigte Abstraktion des Protons am Diphenylphosphan-Liganden unter Bildung des Phosphido-Komplexes gelang dagegen nicht.



Bei rascher Zugabe von Lauge lassen sich nur ölige Produkte isolieren. Die Reaktion ist reversibel. Versetzt man eine Lösung von 17a bzw. 17b in Methylenchlorid mit Tetrafluoroborsäureetherat, entstehen wieder die Ausgangsverbindungen 16a und 16b in 90-95%iger Ausbeute.

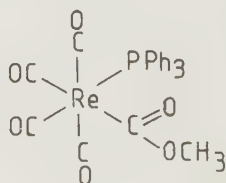


Aus dem Auftreten von vier Banden im $\nu(CO)$ -Bereich ergibt sich, daß der nucleophile Angriff an einem cis-ständigen Carbonylliganden erfolgt. Die tiefe Lage der $\nu(C=O)$ -Schwingung unterhalb von 1600 cm^{-1} läßt auf einen nennenswerten $d\pi-p\pi$ -Doppelbindungsanteil der Metall-C-Bindung schließen. Die dadurch verursachte negative Polarisierung des Carbonyl-Sauerstoffatoms ist wohl für die verstärkte Tendenz zur Bildung intermolekularer H-Brücken und damit die ungewöhnlich tiefe Lage der $\nu(OH)$ -Schwingung bei 2660 cm^{-1} verantwortlich. Wird die Umsetzung mit OD^- in D_2O durchgeführt, so liegt die $\nu(OD)$ -Bande bei 2260 cm^{-1} . 17a und 17b sind an Luft stabil. In Methylenchlorid zersetzt sich

das farblose 17a langsam unter Gelbfärbung. 17b zer-
setzt sich im Hochvakuum bereits bei 60-70° unter Gas-
entwicklung, wobei nicht näher untersuchte gelbgrüne
Öle entstehen.

4.15.3. Umsetzung von 16a mit Natriummethanolat

16a wurde auch in Methanol mit Natriummethanolat umgesetzt. Aus der farblosen Lösung läßt sich durch vorsichtiges Eintropfen in viel Wasser ein farbloser Niederschlag fällen (17c). Die Verbindung tendiert dabei sehr stark zum Ölen. Das schließlich isolierte Produkt erwies sich ebenfalls als ein Tetracarbonyl. Es erscheint keine $\nu(\text{OH})$ -Bande. Die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung liegt bei 1620 cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum tritt bei $\delta=4,38\text{ ppm}$ ein Signal auf, das der Methoxygruppe zugeordnet werden kann. Einige weitere schwächere Signale konnten nicht identifiziert werden. Es könnte sich um Zersetzungsprodukte handeln. Für 17c wird folgende Struktur vorgeschlagen:



17c

Tabelle 26: IR-Daten von 17a, 17b und 17c (cm^{-1})

	<u>17a</u>	<u>17b</u>	<u>17c</u>
v(CO)	2090 m 2002 m 1982 s 1960 s	2090 m 2000 sh 1990 vs 1960 m	2080 m 1990 m,sh 1972 vs 1949 s
v(C=O)	1570 m 1575 w	1590 m	1620 m
v(OH)	2260 w	2260 w	
v(CH)	3080 vw 3060 vw 3020 vw	3080 vw 3050 vw 3020 vw	3050 vw 2910 vw

in Nujol/Hostaflon

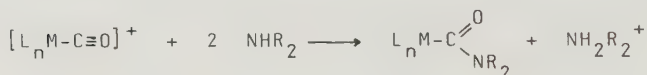
<u>$^1\text{H-NMR}$ Daten:</u>	<u>17a</u>	7,47 ppm (m)
	<u>17b</u>	7,48 ppm (10H,m) 6,92 ppm (1H,d,J($^{31}\text{P-H}$) 385Hz)
	<u>17c</u>	7,62 ppm (15H,m) 4,38 ppm (3H,s)

in CD_2Cl_2

4.16. Reaktion von 1 mit Aminen

4.16.1. Vorbemerkungen

Ebenso wie das Hydroxid- oder Alkoholat-Anion vermag auch ein Amin die CO-Liganden eines Metallcarbonyls nucleophil anzugreifen. Dabei bildet sich unter Abspaltung eines Protons ein Carbamoyl-Ligand:



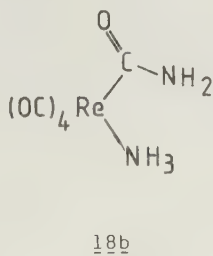
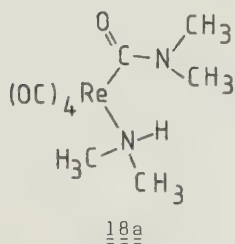
Die Voraussetzung dafür ist allerdings eine genügend positive Ladung am Carbonyl-Kohlenstoffatom. Ein Maß dafür ist die Kraftkonstante der koordinierten CO-Gruppe (172), das heißt daß die Banden der $\nu(CO)$ -Schwingungen oberhalb ca. 2000 cm^{-1} liegen müssen. Bei den kationischen $(OC)_5ReL^+$ -Verbindungen ist dies der Fall. Der Angriff eines Nucleophils an einem zu einem Donor L cis-ständigen CO-Liganden wird bevorzugt, da die trans-ständige CO-Gruppe durch den Donor eine starke Rückbindung erfährt¹⁷³⁾. Es wurde bisher bereits eine ganze Reihe von Carbamoyl-Komplexen dargestellt. Ein frühes Beispiel ist $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Fe[CON(CH_3)_2]$ ¹⁷⁴⁾, das allerdings aus $Na^+[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Fe]^-$ und Carbamoylchlorid erhalten wurde. Die selbe Verbindung ist auf dem umgepolten Weg aus $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3Fe]^+PF_6^-$ und Dimethylamin zugänglich¹⁷⁵⁾. Nach dem gleichen Prinzip wurde

eine Reihe von analogen Komplexen vom Ru¹⁷⁶⁾, Mo, W¹⁷⁷⁾, Re^{178,179)} und Mn¹⁸⁰⁾ dargestellt. Am Pt(0) und Pd(0) kann Carbamoylchlorid oxidativ addiert werden¹⁸¹⁾.

Für $(OC)_4Mn(NH_2CH_3)(CONHCH_3)$ liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor¹⁸²⁾. Die $\nu(CO)$ -Bande der Carbamoylgruppe liegt im allgemeinen sehr tief bei etwa $1565-1615\text{ cm}^{-1}$ (183). Für $(OC)_4Re(NH_2CH_3)(CONHCH_3)$ wird eine Bandenlage um ca. 1500 cm^{-1} angegeben¹⁷⁸⁾. Die im Vergleich zu den organischen Derivaten langwellige Verschiebung um 80 cm^{-1} wird durch die Elektronendonator-Wirkung des Metall-Atoms erklärt^{183,179)}. Bei sterisch behinderter Rotation der Dimethylaminogruppe um die C-N-Bindung in $(PPh_3)_2(Cl)Pt(CON(CH_3)_2)$ treten im 1H -NMR-Spektrum zwei Signale für die nicht äquivalenten Methylgruppen auf. Die Koaleszenztemperatur liegt über $200^\circ C$. Im sterisch nicht behinderten $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3Mo(CON(CH_3)_2)$ liegt sie noch bei $18^\circ C$. Dies deutet auf einen schwachen Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung hin¹⁸³⁾.

4.16.2. Umsetzung von 1 mit Dimethylamin und Ammoniak

Durch Umsetzung von 1 mit Dimethylamin und Ammoniak wurden die Verbindungen 18a und 18b erhalten.



Ihre Darstellung aus den Pentacarbonylhalogeniden ist bekannt^{178,179}). Während allerdings $(OC)_5ReCl$ mit NH_3 nur im Einschlußrohr bei erhöhter Temperatur reagiert, erfolgt die Umsetzung von festem 1 mit NH_3 -Gas bereits bei Raumtemperatur. Die Reaktionszeit liegt bei 2-3 Std. Dimethylamin hingegen reagiert sehr schnell in 2-3 min. ab, was auf die erhöhte Basizität der alkylsubstituierten Amine zurückgeführt werden kann. Die IR-Spektren von 18a und 18b entsprechen weitgehend den Literaturangaben. Einige Abweichungen könnten wohl auf Solvens- oder Kristalleffekte zurückgeführt werden.

Tabelle 27: IR-Daten von 18a

	<u>18a</u>		Lit. ¹⁷⁸⁾	
v(CO)	2082 w	1985 sh ^{a)}		
	1970 vs	1950 sh		
	1935 m	1900 s		
	2088 w	1984 vs ^{b)}	2083 m	1984 s
	1975 vs	1934 s	1969 s	1934 s
v(NH)	3182 m	^{a)}		
v(C=O)	1500 m	^{a)}	1512 m	1486 m
v(CH)	3010 vw	2985 vw ^{a)}		
	2980 vw	2940 vw		
	2920 vw	2900 vw		

a) in Nujol/Hostaflon b) in Diethylether

Tabelle 28: IR-Daten von 18b

<u>18b</u>			Lit. ¹⁷⁹⁾	
v(CO)	2095 m	2000 m ^{a)}	2097 m	2008 s ^{c)}
	1985 sh	1965 vs	1984 sh	1967 vs
	1940 s	1916 s	1938 s	1916 s
	2088 w	1980 vs, br ^{b)}	2100 w	1997 vs ^{d)}
	1926 m		1985 sh	1945 m
v(C=O)+	1490 vs	^{a)}	1497 s	1478 s
v(CN)				
v(NH ₂)	3492 s	3502 m ^{a)}	3500 w	^{c)}
	3380 m	3370 m	3377 vw	
	3360 m			
v(NH ₃)	3260 s	3130 m ^{a)}	3290 w	3070 m ^{c)}
δ(NH ₂)	1630 m	^{a)}	1640 m	^{c)}
δ(NH ₃)	1590 m	^{a)}	1618 m	^{c)}
σ(NH ₂)	1270 m, sh	^{a)}	1256 m	^{c)}
γ(NH ₂)	1090 s	^{a)}	1097 s	^{c)}
σ(NH ₃)	780 m	^{a)}	782 m	^{c)}
τ(NH ₂)	660 m		663 m	^{c)}

a) in Nujol/Hostaflon b) in Diethylether

c) in KBr d) in Chloroform

Im ¹H-NMR-Spektrum von 18a erscheinen zwei breite Signale gleicher Intensität bei 2,93 ppm und 3,15 ppm. Sie werden den CH₃-Gruppen des Carbamoylliganden zu-

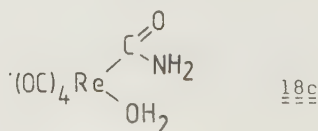
geordnet . Der Koaleszenzpunkt liegt bei 55°C, gleichzeitig beginnt sich die Verbindung zu zersetzen.

Die koordinierte Aminogruppe erscheint als Duplett bei 2,92 ppm.

Tabelle 29: $^1\text{H-NMR}$ Daten von 18a (in CD_2Cl_2)

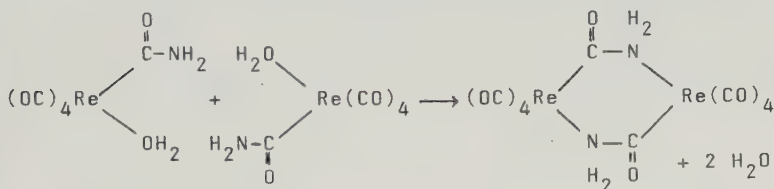
Gruppe	(ppm)	Koaleszenzpunkt
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,93 (3H,br)	55°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3,15 (3H,br)	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-N} \\ \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,92 (6H,d)	
	J(H-N-C-H) 5,7Hz	

Läßt man 18b einige Zeit an Luft liegen, so kann man die Freisetzung von NH_3 beobachten. Nach einem Tag entspricht die Zusammensetzung der Formel " $(\text{OC})_5\text{ReNH}_2\text{H}_2\text{O}$ " 18c. Die Verbindung ist dann in Diethylether nur mehr schwer löslich. Das IR-Spektrum von 18c unterscheidet sich deutlich von 18b. Nach den $\nu(\text{CO})$ -Banden ist die cis-Tetracarbonyleinheit unverändert. Eine mögliche Struktur für 18c ist die folgende:



Bei der osmometrischen Bestimmung der Molmasse von 18c wurde beim Stehen der Lösung eine Zunahme der Molmasse von 444 auf 525 gefunden.

Dies könnte auf eine Dimerisierung hindeuten.



Die Struktur des Dimeren entspricht dem aus

$[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^-$ und Hydroxid erhaltenen Komplex

$[(\text{OC})_4\text{ReCOOH}]_2^{45}$.

Tabelle 30: IR-Daten von 18c (cm^{-1})

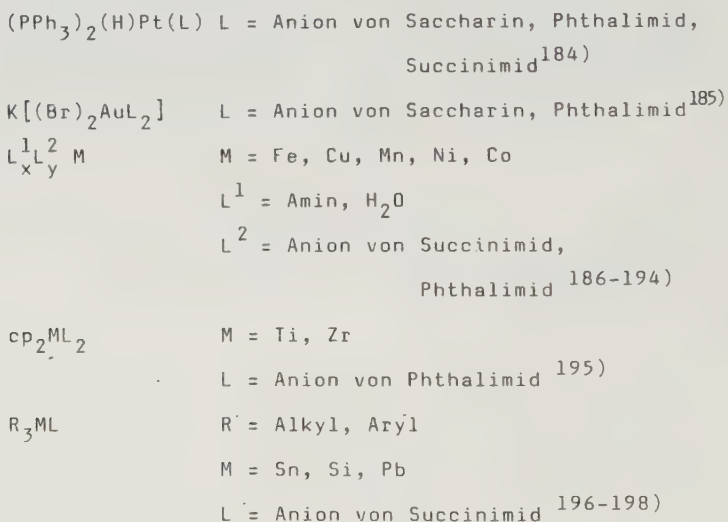
$\nu(\text{CO})$	2100 m	1990 s	1980 s	1945 m	1930 m	1912 m	a)
	2095 w	2045 vw	1983 vs,br	1935 m	b)		
$\nu(\text{NH})$	3365 m	3312 m	a)				
$\nu(\text{OH})$	3200 vs,br						
$\delta(\text{NH}_2)$	1630 m						
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1575 vs						

a) in Nujol/Hostaflon b) in Aceton

4.17. Reaktion von 1 mit cyclischen Imid-Anionen

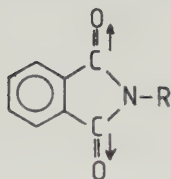
4.17.1. Vorbemerkungen

Es gibt eine große Zahl von Komplexverbindungen mit cyclischen Imid-Anionen. Beispiele sind:

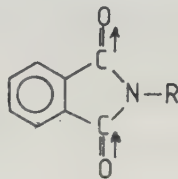


Anionische Pentacarbonylmetallat-Komplexe vom Chrom, Molybdän und Wolfram mit cyclischen Imiden wurden von Schier eingehend untersucht^{199,200)}. Ein typisches Merkmal dieser Liganden, zB. des Phthalimids, ist das Auftreten von zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, die den symmetrischen bzw. antisymmetrischen $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zugeordnet

werden. Die symmetrische Schwingung erscheint dabei mit geringerer Intensität bei höheren Wellenzahlen. Die Differenz der Wellenzahlen $\Delta v = v_s(\text{CO}) - v_{as}(\text{CO})$ nimmt dabei mit zunehmender Elektronendichte im Imid-system, die vom Substituenten R abhängt, zu.



$v_s(\text{CO})$



$v_{as}(\text{CO})$

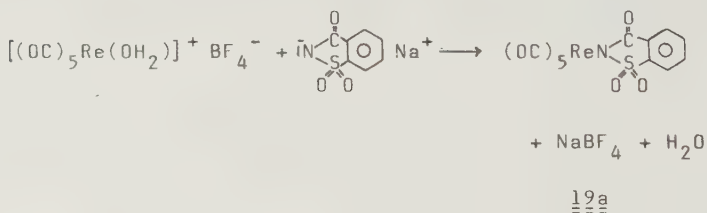
Gleichzeitig findet man aufgrund des erniedrigten C=O-Doppelbindungscharakters eine langwellige Verschiebung der $v(\text{CO})$ -Banden. In der Reihe $\text{R} = \text{H}^+$, $(\text{OC})_5\text{M}$, K^+ korreliert dies mit der Abnahme der Lewis-Acidität von R gegenüber dem Imid-Stickstoffatom. Dies ist auch der Nachweis für die N-Koordination der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit, da bei O-Koordination eine bedeutend langwelligere Verschiebung, sowie Entkopplung der $v(\text{CO})$ -Schwingung auftritt^{199,191,48}).

Eine analoge Betrachtung läßt sich für das Saccharin

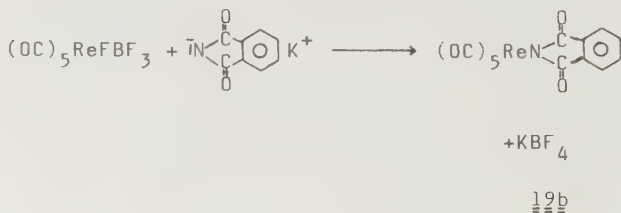
anstellen, bei dem eine CO-Gruppe durch SO_2 ersetzt ist. Auch hier nimmt die $\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{SO}_2)$ Frequenz beim Gang vom Saccharin über den Saccharido-Komplex zum Natrium-Saccharid ab¹⁹⁹⁾.

4.17.2. Umsetzung von 1 mit Phthalimid-Kalium und Natrium-Saccharid

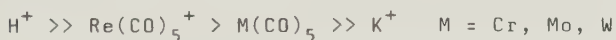
Wegen der starken Delokalisierung der π -Elektronen im Natrium-Saccharid ist die Basizität des Imid-Stickstoffatoms so gering, daß die Umsetzung mit 1 homogen in Wasser erfolgen kann



Mit dem basischeren Phthalimid-Kalium entsteht in Wasser hingegen " $\text{Re}(\text{CO})_5\text{OH}$ " (Basenreaktion), sodaß eine heterogene Reaktion in Methylenchlorid notwendig ist.



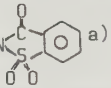
Nach den IR-spektroskopischen Befunden reiht sich die $[(OC)_5Re]^+$ -Einheit in ihrer Lewis-Acidität zwischen H^+ und die neutrale $(OC)_5M$ -Einheit ein. ($M = Cr, Mo, W$) So liegt $\Delta(CO)$ in 19b mit 60 cm^{-1} zwischen dem Phthalimid (22 cm^{-1}) und den anionischen Phthalimido-Metallat-komplexen mit 80 cm^{-1} . Auch die absoluten Werte der $\nu(CO)$ -Frequenzen nehmen eine Mittelstellung ein. Ebenso liegen die symmetrischen und antisymmetrischen $\nu(SO_2)$ - und auch die $\nu(CO)$ -Banden von 19a zwischen denen des Saccharins und der anionischen Metallcarbonylverbindungen. Andererseits sind die Unterschiede zwischen den neutralen und anionischen Metallimido-Komplexen mit $R = Re(CO)_5^+$ bzw. $M(CO)_5$ geringer als zwischen dem Imin und den neutralen Rheniumverbindungen 19a, b. Somit läßt sich die Reihe der abgestuften Lewis-Aciditäten von R gegenüber dem Imid-Stickstoffatom wie folgt ergänzen:



Der Pentacarbonylbereich des IR-Spektrums zeigt die, im Vergleich zu den anionischen Komplexen, erwartete kurzweilige Verschiebung der $\nu(CO)$ -Banden. Im 1H -NMR-Spektrum von 19a und 19b sind die Aromaten-Signale im Vergleich zum freien Saccharin bzw. Phthalimid um etwa 0,2 - 0,4 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Substitu-

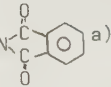
tion von H^+ durch $Re(CO)_5^+$ erhöht also die Elektronendichte im Imidring, was sich auf die Aromaten-Protonen abschirmend auswirkt. Dies wird auch bei den Chrom-Molybdän und Wolframkomplexen gefunden¹⁹⁹⁾.

Tabelle 31: IR-Daten von 19a und von Vergleichsverbindungen (cm^{-1})

Saccharin	<u>19a</u>	(OC) ₅ WN ₂ C(=O) 	Na-Saccharid a)
v(CO)	2156 w b)	2067 w	
	2080 vw	1969 vw	
	2049 vs	1920 s	
	2000 m	1858 m	
v(C=O) 1717 s a)	1680 s c)	1653 m	1647 s a)
v(SO ₂) 1333 s a)	1300 s c)	1284 m	1251 s
	1285 m		
1174 s	1170 s	1165-	1155 s
	1159 m	1152 m	

a) Lit. 199) b) in CH₂Cl₂ c) in Nujol/Hostaflon

Tabelle 32: IR-Daten von 19b und von Vergleichsverbindungen (cm^{-1})

Phthalimid	<u>19b</u>	(OC) ₅ WN ₂ C(=O) 	Phthalimid-K a)
v(CO)	2152 w b)	2059 w	
	2080 w, sh	1961 vw	
	2042 vs	1940 s	
	1992 s	1845 m	

Fortsetzung von Tabelle 32:

vas(C=O) 1772 w	1735 w ^{c)}	1719 w	1705 m
vs(C=O) 1750 s	1669 s ^{c)}	1640 s	1607 s
	(1640 w	(1616	(1539
	1600 vw)	1604	1579)
		1589)	

a) Lit.199) b) in CH₂Cl₂ c) in Nujol/Hostaflon

Tabelle 33: ¹H-NMR-Daten von 19a, 19b und von
Vergleichsverbindungen

Verbindung	(ppm)	Verbindung	(ppm)
<u>19a</u> ^{c)}	7,7-8,0 (m)	Saccharin ^{a)}	7,9-8,3 (m)
<u>19b</u> ^{c)}	7,64 (m)	Phthalimid ^{b)}	7,78 (m)

a) Lit. 202) b) Lit. 203) c) in CD₂Cl₂

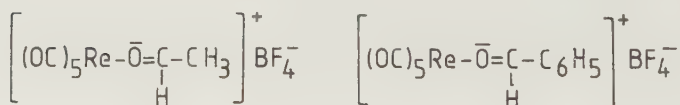
4.18. Reaktion von 1 mit Aldehyden

4.18.1. Vorbemerkungen

Aldehyde und Ketone wirken gegenüber metallorganischen Lewis-Säuren über das freie Elektronenpaar am Carbonyl-Sauerstoff als Lewis-Basen. Aceton ist als Ligand am $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ ¹⁵⁾ und $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ ⁴⁷⁾ bekannt. Von einigen Aldehyden kennt man Komplexe mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ ^{27,204)}. Charakteristisch für koordinierte Carbonylgruppen ist die langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Bande um etwa 50-60 Wellenzahlen⁴⁸⁾.

4.18.2. Umsetzung von 1 mit Acetaldehyd und Benzaldehyd

Die Reaktionsprodukte von 1 mit Acetaldehyd und Benzaldehyd sind sehr instabil und hydrolyseempfindlich.



20a

20b

In 20a ist die $\nu(\text{CO})$ -Bande gegenüber dem freien Liganden um 50 cm^{-1} langwellig verschoben. Beim Erhitzen von 20a wird der Aldehyd abgespalten.



Sowohl 1 als auch der Acetaldehyd können IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. ¹H-NMR-Messungen konnten nicht durchgeführt werden, da der Acetaldehyd bereits bei -78°C von Aceton verdrängt wird. Im Gegensatz zu 20a ist 20b in Methylenchlorid sehr leicht löslich. Die Verbindung tendiert beim Fällern stark zum Ölen. Die v(CO)-Bande, die im freien Liganden bei 1710 cm⁻¹ liegt, erscheint in 20b bei 1630 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte 20b nur neben freiem Benzaldehyd nachgewiesen werden. Die Verschiebung des Signals des Carbonylprotons zu tiefem Feld ist mit 0,04 ppm sehr gering. Offenbar wird die entschirmende Wirkung, die durch die positive Partialladung an der Carbonylgruppe hervorgerufen wird, durch einen abschirmenden Effekt des Metalls weitgehend kompensiert.

Im $[(\eta^5C_5H_5)(CO)_2FeOC(H)C_6H_5]^+PF_6^-$ tritt sogar Überkompensation ein, die Resonanz des Carbonylprotons wird um 0,6 ppm zu hohem Feld verschoben²⁷⁾. Eine Zuordnung im Phenylbereich ist aufgrund starker Überlagerung mit dem freien Liganden nicht möglich, doch scheint die entschirmende Wirkung in weiterer Entfernung von der Koordinationsstelle stärker ausgeprägt zu sein, da die tiefsten Signale bei 8,15 ppm auftreten, während sie im freien Liganden bei 7,92 ppm liegen.

Tabelle 34: IR-Daten von 20a und 20b (cm^{-1})

	<u>20a</u>	<u>20b</u>
$\nu(\text{CO})$	2170 w 2100 vw ^{a)} 2060 vs 2010 s	2172 w 2100 sh ^{a)} 2045 vs 2000 m, sh 2165 vw 2100 sh ^{b)} 2055 vs 2000 m
$\nu(\text{C=O})$	1670 s ^{a)}	1630 s ^{a)}
$\nu(\text{BF})$	1050 vs, br ^{a)}	1050 vs, br ^{a)}

a) in Nujol b) in CH_2Cl_2

Tabelle 35: ^1H -NMR-Daten von 20b (in CD_2Cl_2)

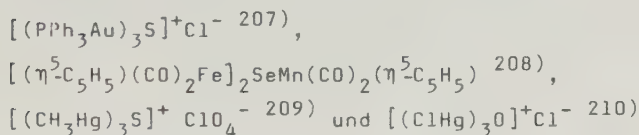
Gruppe	<u>20a</u> (ppm)	Benzaldehyd (ppm)
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{=} \end{array}$	10.04 (s)	9,99 (s)
	7,51-8,15 (m)	7,51-7,92 (m)

4.19. Reaktion von 1 mit Alkalichalkogeniden

4.19.1. Vorbemerkungen

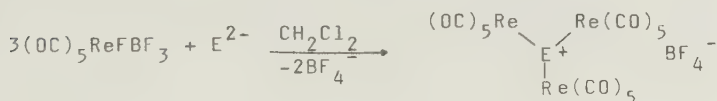
Sternförmige Komplexe vom Typ $\begin{array}{c} \text{M} \quad \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{E} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \end{array}$ mit M-E Einfachbindungen ohne gleichzeitige Metall-Metallbindung wie in den Chalkogen-Carbonylclustern $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo})_3\text{O}]^+ \text{ }^{205)}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo})_3\text{S}]^{+206)}$ sind selten.

Beispiele sind:



4.19.2. Umsetzung von 1 mit den Alkalichalkogeniden Natriumsulfid, Natriumselenid und Lithiumtellurid

Durch heterogene Umsetzung von 1 mit Na_2S , Na_2Se und Li_2Te in CH_2Cl_2 konnten die intensiv gefärbten trismetallierten Sulfonium, Selenonium und Telluroniumsalze 21a, 21b und 21c dargestellt werden.



21a: E = S (rotviolett)

21b: E = Se (blauviolett)

21c: E = Te (rot)

Die Verbindungen sind im kristallinen Zustand an Luft unbegrenzt haltbar. Für 21a und 21c liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Bei der Züchtung röntgenographisch geeigneter Einkristalle von 21a in Nitromethan/Diethylether trat allerdings innerhalb einiger Tage teilweise Hydrolyse unter Bildung von $(OC)_5ReO(H)BF_3^{43}$ 21d ein. 21d kristallisiert zusammen mit 21a und konnte somit ebenfalls kristallographisch erfaßt werden.

Die IR-Spektren von 21a-c sind sich im $\nu(CO)$ -Bereich sehr ähnlich. In Nujol erscheinen die Banden stark aufgespalten, in Nitromethan ist die E-Bande wegen Symmetrierniedrigung aufgespalten. Die $\nu(OH)$ -Bande von 21d ist aufgrund von $F_3BF \cdots H \cdots OBF_3$ Brücken um etwa 200 cm^{-1} langwellig verschoben.

Tabelle 36: IR-Daten von 21a-d (cm^{-1})

	<u>21a</u>	<u>21b</u>	<u>21c</u>	<u>21d</u>
$\nu(CO)$	2167 w ^{a)}	2165 w ^{a)}	2162 w ^{a)}	
	2154 s	2151 s	2145 s	
	2149	2146 s	2140 s	

Fortsetzung von Tabelle 36:

	<u>21a</u>	<u>21b</u>	<u>21c</u>	<u>21d</u>
v(CO)	2111 s	2110 s	2105 s	
	2104 s	2103	2099 s	
	2096 w	2095 w	2089 w	
	2062 s	2061 s	2060 s	
	2050 s	2049 s	2050 s	
	2034 s	2034 s	2035 s	
	2020 s	2017 s	2017 s	
	2006 s	2006 s	2008 s	
	1992 vs	1994 vs	1998 vs	
	1975 s	1974 s	1975 s	
	2145 s b)	2142 s b)	2137 s b)	
	2060 vs	2056 vs	2054 vs	
	2045 s	2045 s	2045 s	
	2006 s	2011 s	2016 s	
v(OH)				3365 m a)
v(BF)	1060 s a)	1060 s a)	1060 s a)	1092 m a)
				963 m
				772 w

a) in Nujol/Hostaflon b) in CH_3NO_2

Auffallend ist in 21a die fast planare Anordnung der Re_3S -Einheit. Dies ist wohl auf die starke räumliche Beanspruchung der drei $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppen zurückzuführen und nicht auf eine signifikante Metall-Chalkogen- π -Bindung. Wegen des größeren Re-Te Abstandes ist in 21c eine mehr pyramidale Struktur möglich. Der Re-S Abstand von 254 pm ist mit dem der Einfachbindung im $\text{Re}_3\text{S}_2(\text{CO})_{13}(\text{SnCH}_3)$ identisch²¹¹). Für die Mo-S-Mo-Einheit im $[(\text{CN})_6\text{Mo}]_2\text{S}^{6-}$ mit $p\pi-d\pi$ -S-Mo-Bindung wird dagegen ein Abstand von 217 pm gefunden²¹³). Die Länge der $\text{Cr}\equiv\text{S}\equiv\text{Cr}$ Dreifachbindung im $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cr})(\text{CO})_2]_2\text{S}$ beträgt nur 207 pm^{212,214}).

Wie bereits früher vorgeschlagen, ist der Trifluorohydroxoborat-Ligand in 21d über das O-Atom an das Rhenium gebunden. Zwischen der OH-Gruppe von 21d und dem unkoordinierten BF_4^- -Ion von 21a lassen sich Wasserstoffbrücken erkennen. Der F-O Abstand beträgt 267,3 pm. In 21c zeigt die Te-Re Bindungslänge von 284 pm ebenfalls eine Einfachbindung an. Die Länge der Mn=Te Doppelbindung im $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]_3\text{Te}$ ^{215,212}) beträgt 249 pm, die der Te-W Einfachbindung im $[\text{W}(\text{CO})_5]_3\text{Te}_2$ ²¹⁶) 273,9 pm. Wie im $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SeMn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ²⁰⁸) wird für die Re_3Te -Einheit eine Winkelsumme von 338° gefunden.

Abbildung 4: Kristall aus 21a und 21d

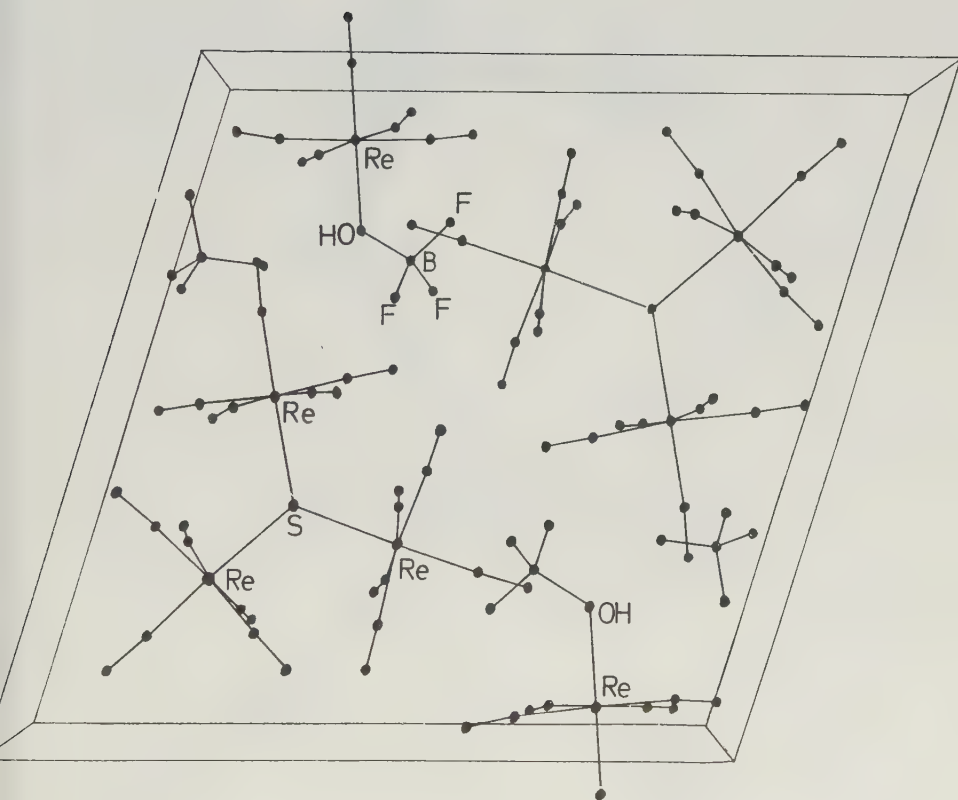


Abbildung 5: Molekülstruktur von 2ld

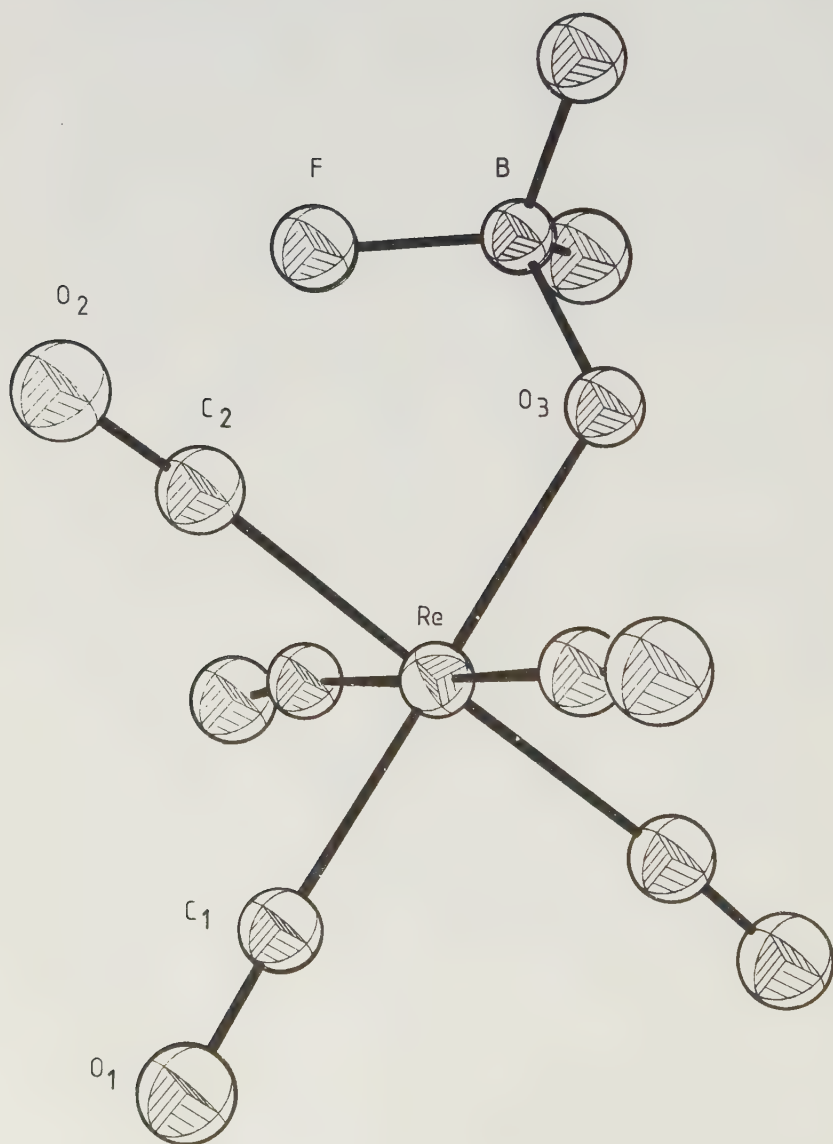


Tabelle 37: Wichtige Bindungslängen und Winkel von 21a

	(pm)	(Grad)
Abstände S-Re	255,6 (7)	
	254,6 (8)	
	254,2 (9)	
Abstand der		
Re ₁ Re ₂ Re ₃ -Ebene	18 (1)	
von S		
Winkel Re-S-Re		119,4 (4)
		120,8 (3)
		118,3 (3)
Winkelsumme		358,5 (6)

Tabelle 38: Wichtige Bindungslängen und Winkel von 21d

Bindung	(pm)	(Grad)
Re C ₁	186,8 (30)	
Re C ₂	197,5 (34)	
C ₁ O ₁	115,7 (38)	
C ₂ O ₂	112,9 (42)	
Re O ₃	216,7 (19)	
B O ₃	147,6 (37)	
B F	138,9 (46)	
Winkel		
Re O ₃ B		126,7 (21)

Abbildung 6: Molekülstruktur von 21c

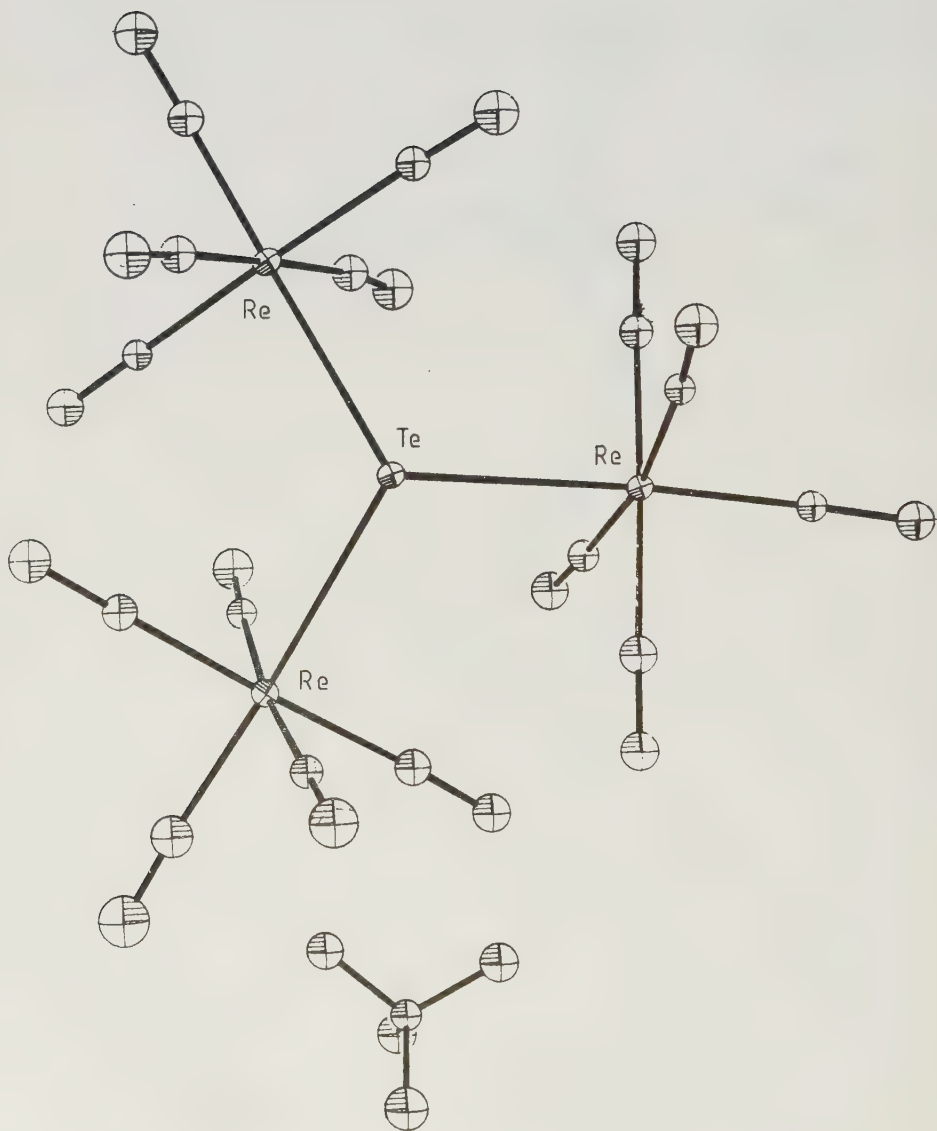


Tabelle 39: Wichtige Bindungswinkel und Abstände von $\underline{\underline{21c}}$

	(pm)	(Grad)
Abstände Te-Re	283,1 (2)	
	284,4 (2)	
	285,0 (2)	
Abstand der		
$\text{Re}_1\text{Re}_2\text{Re}_3$ -Ebene	79 (1)	
von Te		
Winkel Re-Te-Re		114,5 (1)
		111,3 (1)
		112,0 (1)
Winkelsumme		337,4 (2)

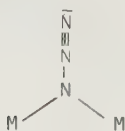
4.20. Reaktion von $\underline{\underline{1}}$ mit Natriumarsenid und Calciumphosphid

Bei der Umsetzung von Na_3As mit $\underline{\underline{1}}$ wurde Reduktion von $\underline{\underline{1}}$ zu $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ gefunden. Mit Ca_3P_2 konnte auch bei mehrtägigem Rühren in CH_2Cl_2 keine Umsetzung beobachtet werden.

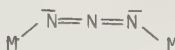
4.20. Reaktion von 1 mit Natriumazid

4.20.1. Vorbemerkungen

Azido-Metallkomplexe von Zn(II), Cd(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II) und Au(III) sind, um nur einige Beispiele zu nennen, bereits in sehr großer Zahl untersucht worden. (217-220) $[(OC)_5WN_3]^-AsPh_4^-$ wurde erstmals von Beck et al. beschrieben²²¹⁾ und von Sellman durch Röntgenstrukturanalyse belegt²²²⁾. Die μ -azidoverbrückten Komplexe $[(\mu-N_3)(Cr(CO)_5)_2]^-$, $[(\mu-N_3)(M(CO)_3bipy)_2]^-$ und $[\mu-(N_3)_3(M(CO)_3)_2]^{3-}$ mit $M = Cr, Mo, W$ ^{222, 223)} sind ebenso bekannt wie die kationischen Verbindungen $[(\mu-N_3)(M(CO)PPh_3)_2]^+$ mit $M = Rh, Ir$ ²²⁴⁾. Bei den verbrückten Komplexen stellt sich die Frage, ob die Koordination am selben oder an den endständigen N-Atomen erfolgt.



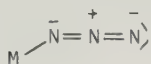
α, α -Brücke



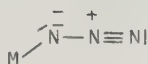
α, γ -Brücke

Im $[(\mu-N_3)_3(Mn(CO)_3)_2]^-$ ²²⁵⁾ und $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$ ²²⁶⁾ ist durch Röntgenstrukturanalyse eine α, α -Brücke abgesichert,

während im $[(\mu\text{-N}_3)\text{Cu}(\text{PPh}_3)]_2^{227)}$ eine α,γ -Brücke vorliegt. Im IR-Spektrum ist das koordinierte Azid an einer intensiven $\text{vas}(\text{N}_3)$ -Bande oberhalb von 2000 cm^{-1} erkennbar. Eine schwächere $\text{vs}(\text{N}_3)$ -Bande tritt bei etwa 1300 cm^{-1} auf. Die Lage und Intensität dieser Banden ist von der Symmetrie der Azidgruppe abhängig. Für einen Neutral-Komplex lassen sich folgende mesomere Grenzformeln anschreiben:



I

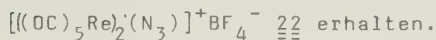


II

Danach ist zu erwarten, daß bei Überwiegen der Grenzstruktur I der Angriff eines weiteren Nucleophils am γ -N-Atom, bei Überwiegen der Grenzstruktur II am α -N-Atom erfolgt. Mit zunehmendem Gewicht von II verschieben sich die $\text{vas}(\text{N}_3)$ -Banden zu höherem, die $\text{vs}(\text{N}_3)$ -Banden zu tieferen Frequenzen. $\Delta\nu = \text{vas} - \text{vs}$ kann somit als Maß für die Symmetrie des Azidliganden angesehen werden. (222,228) Im freien Azid-Ion ist $\Delta\nu 692\text{ cm}^{-1}$

4.20.2 Umsetzung von 1 mit Natriumazid

Bei der Umsetzung von 1 mit NaN_3 bei 20°C in CH_2Cl_2 wurde eine Verbindung der Zusammensetzung



Die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Bande von 22 liegt mit 2138 cm^{-1} sehr hoch, die $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ -Bande erscheint mit geringer Intensität bei 1270 cm^{-1} . $\Delta\nu$ beträgt 868 cm^{-1} . In $[(\mu\text{-N}_3)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2]^-$ liegt die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Bande bei 2057 cm^{-1} . Wegen der hohen Symmetrie des Liganden wird keine $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ -Bande gefunden. (222) Dagegen erscheint die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Bande im α, α -verbrückten $[(\mu\text{-N}_3)((\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Rh})_2]^+\text{BF}_4^-$ wiederum sehr hoch bei 2163 cm^{-1} (224), die $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ -Bande liegt bei 1280 cm^{-1} . Durch Vergleich dieser Werte erscheint es berechtigt, für 22 eine α, α -Verbrückung anzunehmen, und folgende Struktur vorzuschlagen.

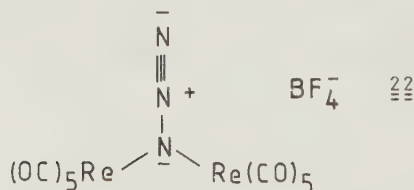


Tabelle 40: IR-Daten von 22 und von Vergleichsverbindungen

	<u>22</u>	$[(\mu\text{-N}_3)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2]^-$	$[(\mu\text{-N}_3)((\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Rh})_2]^+$
$\nu(\text{CO})$	2170 w ^{a)}	2040	1975
	2100 w	1960	
	2050 ν_{s}	1915	
	2000 s	1900	
	1960 s	1860	
		1840	

Fortsetzung von Tabelle 40:

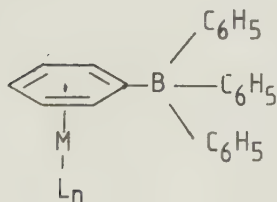
v(CO)	2179 w	b)	2040	
	2106 w		1935	
	2062 vs		1880	
	2003 s			
vas(N ₃)	2138 m	b)	2075	2163 s
	2132 m	a)		
vs(N ₃)	1270 vw			1280 vw

a) in Nujol b) in CH₂Cl₂

4.21. Reaktion von 1 mit Natriumtetraphenylborat

4.21.1. Vorbemerkungen

Der Austausch des schwach koordinierenden Tetrafluoroborats gegen Tetraphenylborat ist insofern von Interesse, da am Re(CO)_5^+ keine Möglichkeit der Koordination des Phenylrings vom BPh_4^- gegeben ist, wie dies für einige Rhodium- und Iridium-Komplexe durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde.



M = Rh, Ir

L = Dien²²⁹⁾, PO(CH₃)₃²³⁰⁾
 (η⁵-C₅H₅)²³¹⁾

Dagegen erscheint eine Phenylgruppenübertragung, wie sie bisher in einigen Fällen beobachtet wurde, möglich.

(232-236) Im $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(3,4\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]^+\text{PF}_6^-$ wurde ein η^2 -Arenkomplex gefunden²³⁸⁾

4.21.2. Umsetzung von 1 mit Natriumtetraphenylborat

Durch Umsetzung von 1 mit NaBPh_4 in CH_2Cl_2 konnte nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrfache Sublimation Phenylrheniumpentacarbonyl 23 isoliert werden.



23 ist bekannt und wurde von Hieber durch Decarbonylierung von Benzoylpentacarbonylrhenium erhalten²³⁷⁾.

Tabelle 41: IR-Daten von 23 (cm^{-1})

$\nu(\text{CO})$ 2132 m 2045 m 2020 vs 1991 s ^{a)}

$\nu(\text{CH})$ 3058 m 3000 w 2978 vw ^{b)}

a) in Pentan b) in CCl_4

4.22. Umsetzung von 1 mit Dienen

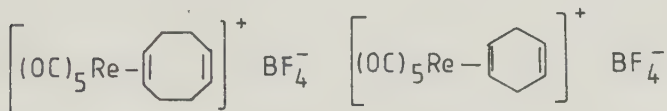
4.22.1. Vorbemerkungen

Seit der Entdeckung der ersten metallorganischen Verbindung $\text{K}^+[(\text{Cl})_3\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ durch Zeise(1845) ist eine große Zahl von π -Alken-Komplexen dargestellt worden^{239,240)}

Durch Chlorid-Abstraktion aus $(OC)_5MCl$ mittels $AlCl_3$ in Gegenwart von Ethen bei hohem Druck wurden die Salze $[(OC)_5M(C_2H_4)]^+AlCl_4^-$ erhalten²⁴¹⁻²⁴³). Komplexe dieses Typs sind auch durch Umsetzung von Alkenen mit $(OC)_5ReBF_3$ bei 1 bar zugänglich²⁴⁴).

4.22.2. Umsetzung von 1 mit cyclischen und offenkettigen Dienen

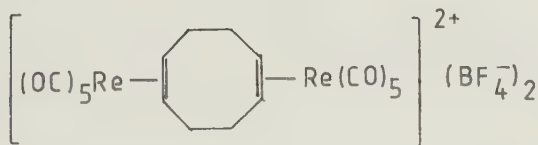
Bei der Umsetzung von 1 mit 1,5-Cyclooctadien, 1,4-Cyclohexadien und 1,5-Hexadien wurden neben den monomeren Komplexen 24a und 24b,



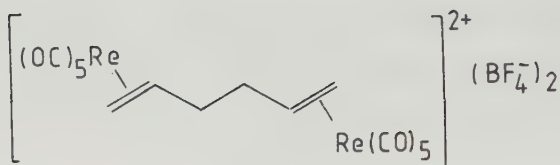
24a

24b

auch die Dien-verbrückten Verbindungen 24c und 24d erhalten.



24c



24d

Ein Norbornadien-verbrückter Kobaltkomplex ist bekannt²⁴⁵⁾.

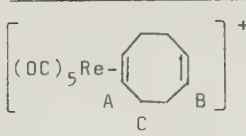
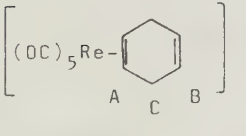
Die Dien-verbrückten Verbindungen lassen sich wegen ihrer Unlöslichkeit in Aceton oder Acetonitril leicht von den monomeren Nebenprodukten abtrennen. Die Unlöslichkeit von 24c und 24d ließ ¹H-NMR-Messungen bei tiefer Temperatur nicht zu. Bei Raumtemperatur erfolgt langsame Zersetzung unter Bildung der Solvens-Komplexe. Nach Zugabe guter Donorliganden wie Jodid zu einer Suspension von 24c und 24d lassen sich die Alkene freisetzen und ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen.

Die Bande der C=C-Doppelbindung verschiebt sich bei Koordination an das Metall um ca. 100 cm⁻¹ zu tieferen Wellenzahlen.

Tabelle 42: IR-Daten von 24a-d in Nujol (cm^{-1})

	<u>24a</u>	<u>24b</u>	<u>24c</u>	<u>24d</u>
(CO)	2170 m	2165 m	2165 m	2165 m
	2100 sh	2100 w	2100 sh	2105 w
	2050 vs	2040 vs	2040 vs	2055 vs
	2000 m, sh	2000 m	2000 sh	2000 m
(C=C)	1642 w	1660 vw	1529 m	1535 w
	1530 m	1530 m		
(CH)	3075 vw	3050 vw	3080 vw	3085 w
	3020 w	3020 vw	3040 vw	3020 vw
	2960 w	3005 vw	3020 vw	2975 vw
	2940 w	2922 w	2960 w	2940 vw
	2920 w		2935 vw	2920 vw

Tabelle 43: ^1H -NMR-Daten von 24a und 24b (in CD_3CN bei -40°C)

	δ koordiniertes Alken (ppm) δ freies Alken (ppm)	
$\left[(\text{OC})_5\text{Re}-\begin{array}{c} \text{A} \quad \text{C} \quad \text{B} \end{array} \right]^+$ 	A 5,71 (2H,m) B 5,52 (2H,m) C 2,3-2,8 (8H,m)	A/B 5,45 (4H,m) C 2,33 (8H,m)
$\left[(\text{OC})_5\text{Re}-\begin{array}{c} \text{A} \quad \text{C} \quad \text{B} \end{array} \right]$ 	A 6,04 (2H,m) B 5,71 (2H,m) C 3,37 (4H,m)	A/B 5,68 (4H,m) C 2,63 (4H,m)

4.23. Reaktion von Alken-Komplexen mit Nucleophilen

Die Addition von Nucleophilen an das koordinierte Olefin in Komplex-Kationen ist ein auch technisch wichtiges Reaktionsprinzip. Mit Carbonylmetallat als Nucleophil konnten auf diese Weise erstmals Ethandiyl-verbrückte Komplexe dargestellt werden⁴³⁾.

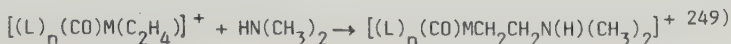
Bei der Reaktion von 24b mit $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ könnte ein μ -1,2-Cyclohexen-diyl-verbrückter Komplex entstehen.

Durch Umsetzung von 24b mit $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ in CH_3CN bei -40°C konnte zwar ein gelbes Produkt isoliert werden, das sich aber wegen seiner geringen Stabilität einer näheren Charakterisierung entzog. Bei Raumtemperatur tritt auch unter Inertgas-Atmosphäre innerhalb von ein bis zwei Minuten Zersetzung ein, wobei sich die Verbindung entfärbt und Cyclohexadien und Rheniumcarbonyl nachgewiesen werden können. Bei tiefer Temperatur ist die Verbindung in allen gängigen Solventien unlöslich. In CD_2Cl_2 tritt bei sehr langsamer Temperaturerhöhung auf etwa -25°C eine blaugrüne Färbung auf, die bald wieder verschwindet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt dann das Vorliegen von freiem Cyclohexadien(1,4) an.

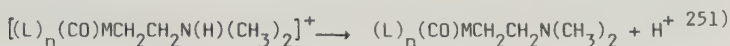
Der nucleophile Angriff von Aminen ist an den Ethen-Komplexen von Platin²⁴⁶⁻²⁴⁸⁾, Eisen²⁴⁹⁾, Molybdän und Wolfram²⁵⁰⁾ untersucht worden.

Folgende Reaktionen wurden dabei beobachtet:

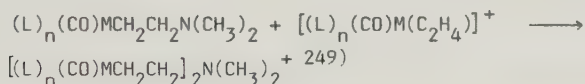
1. Nucleophile Addition des Amins am koordinierten Ethen:



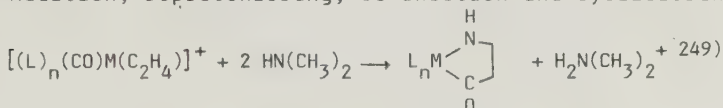
2. Addition und Deprotonierung:



3. Addition, Deprotonierung und Dimerisierung:



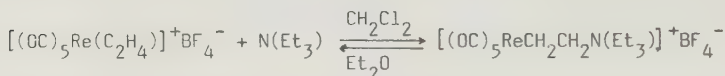
4. Addition, Deprotonierung, CO-Insetion und Cyclisierung:



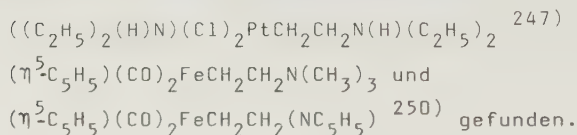
Dieser Verbindungstyp ist auch durch Umsetzung von Metallhydriden mit Aziridin⁽²⁵²⁾, oder aus 2-Chlorethyl-dimethylamin und Carbonylmetallaten zugänglich⁽²⁵³⁾.

Setzt man einer Suspension von $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ in CH_2Cl_2 Triethylamin zu, so entsteht augenblicklich eine schwach gelbe Lösung, in der 1H -NMR-spektroskopisch kein η^2 -koordiniertes Ethen mehr nachzuweisen ist. Statt dessen treten bei 0,96 ppm und 3,40 ppm zwei symme-

trische Multipletts auf, die wie im $(C_5H_5N)CH_2CH_2Pt(Cl)_2(NC_5H_5)^{254)}$ auf ein AA'XX'Spin-system hindeuten. Beim Versuch das Produkt mit Diethylether zu fällen, konnte ein farbloser Niederschlag isoliert werden, der in CH_2Cl_2 nun nicht mehr löslich war und sich IR- und NMR-spektroskopisch als die Ausgangsverbindung $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ erwies. In Lösung liegt also folgendes Gleichgewicht vor, das durch Ausfällen des Ethenkomplexes nach links verschoben wird:



Ähnliche Gleichgewichte wurden auch mit

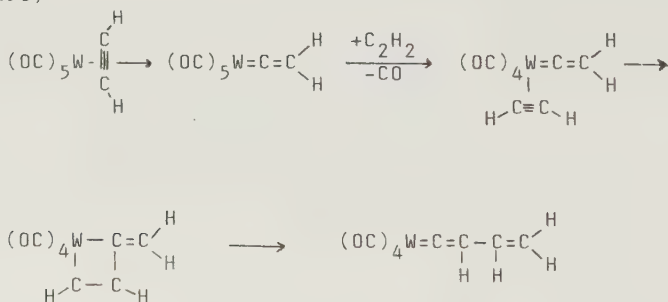


Die Umsetzung von $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ mit Dimethylamin führt unter Substitution von Ethen und nucleophilem Angriff des Amins am CO-Liganden zum bekannten Carbamoyl-Komplex 18a.

4.24. Reaktion von $\underline{1}$ mit Acetylen

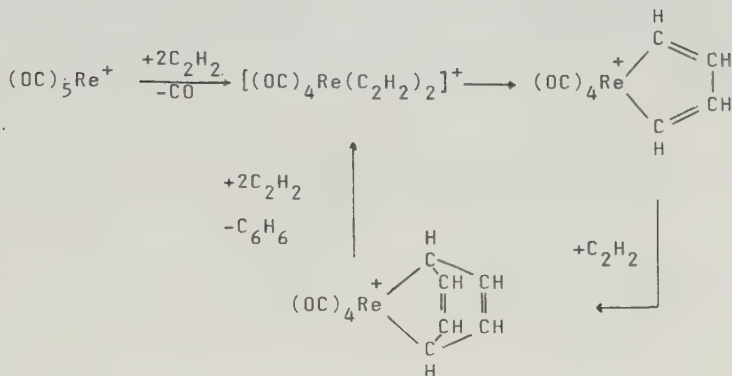
Während $\underline{1}$ mit 2-Butin und 2-Pentin unter Dimerisierung des Alkins und 1,3-H-Wanderung zu Methylencyclobuten-Komplexen reagiert¹⁹⁾, konnte bei der Reaktion mit Acetylen in Methylenchlorid keine definierte Verbindung isoliert werden. Es entstehen vielmehr schwarze, teerartige, nach dem Abziehen des Lösungsmittels feinpulvrige Produkte mit einem Kohlenstoffanteil von etwa 40%. Gleichzeitig wurde - auch bei Verwendung von absoluten Lösungsmitteln und Trocknung des Acetylens - immer der Aqua-Komplex mit isoliert. Bei einem typischen Versuch wurden von 0,3 mMol $\underline{1}$ in 2 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 24 Std. 60 ml (2,7 mMol) Acetylen umgesetzt. Das Produkt ist in allen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln unlöslich, dies deutet auf eine polymere Natur, ähnlich dem Polyacetylen, hin. Eine der trans-Doppelbindung zuzuordnende Bande bei 1010 cm^{-1} (255) konnte aber nicht aufgefunden werden. Eine Überlagerung durch die sehr starke und breite Bande des unkoordinierten BF_4^- -Ions erscheint möglich. Wäscht man den Aqua-Komplex mit Aceton oder Wasser aus, so erhöht sich der Kohlenstoffgehalt auf etwa 65%. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums treten dann zwei Banden bei 2020 cm^{-1} und 1930 cm^{-1} auf, die auf ein Tricarbonyl

hindeuten könnten. Die Abtrennung der rein organischen Komponente gelingt auch durch längeres Verrühren in polaren Solventien wie Acetonitril oder Methanol nicht. Es tritt aber eine Farbaufhellung der Suspension nach braun auf. Ein ähnliches Verhalten wird bei Polyacetylen gefunden und auf Oxidation an der C=C-Doppelbindung durch gelösten Sauerstoff zurückgeführt. (255) Eine Polymerisation wurde auch beobachtet, wenn man $W(CO)_6$ in Gegenwart von Acetylen mit UV-Licht bestrahlt. Hier wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der über einen Vinyliden-Komplex als Zwischenstufe führt. (256)



Läßt man $\underline{1}$ mit C_2H_2 in CD_2Cl_2 reagieren, so kann man im 1H -NMR-Spektrum der Lösung neben einer Reihe schwacher Signale bei höherem Feld (0,5-3ppm), die nicht zugeordnet werden konnten, ein ebenfalls schwaches Signal bei 7,36 ppm erkennen. Dies könnte auf eine

Cyclotrimerisierung des Acetylens zu Benzol ($\delta = 7,37$ ppm, hindeuten. Hier wäre ein Mechanismus ähnlich wie mit η^5 -Cyclopentadienyl-Kobalt- und Rhodium-Komplexen vorstellbar²⁵⁷⁾:



4.25. Reaktion von 1 mit Wasserstoff

Nachdem in letzter Zeit eine Reihe von stabilen η^2 -H₂-Komplexen von Mo, W²⁵⁸⁾, Cr²⁵⁹⁻²⁶¹⁾, Fe und Ru²⁶²⁾ beschrieben worden ist, wurde versucht eine analoge Rhenium-Verbindung durch Umsetzung von 1 mit H₂ zu erhalten. Selbst bei drastischeren Reaktionsbedingungen (2d, 75°C, 60bar H₂) erfolgt jedoch keine Substitution von BF₄⁻ durch H₂.

4.26. Reaktion von 1 mit NaBH_4

Setzt man eine Suspension von 1 in THF bei -78°C mit NaBH_4 um, so findet man im ^1H -NMR-Spektrum der Lösung ein hochfeldverschobenes Signal bei $-5,7$ ppm. Die Lage stimmt mit der Literaturangabe für $(\text{OC})_5\text{ReH}$ überein²⁶³).

4.27. Reaktion von 1 mit Halogenen

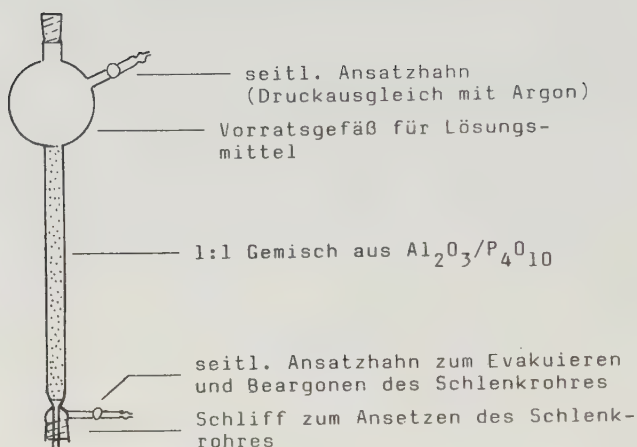
In Analogie zur Reaktion von $\text{cp}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}$ mit Jod, die zu stabilen 17-Elektronen-Systemen führt²⁶⁴), wurde versucht auch 1 einer Oxidation mit Halogenen zu unterwerfen. Jod und Brom reagieren mit 1 unter normalen Bedingungen nicht. Läßt man dagegen auf eine Suspension von 1 in CH_2Cl_2 bei 20°C Chlorgas einwirken, so erhält man $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$. (IR-Daten in Nujol: $\nu(\text{CO})$ 2156 w, 2080 w, 2062 s, 2035 vs, 1972 s (cm^{-1})) Die aus dem Tetrafluoroborat entstehenden gasförmigen, stark rauchenden Reaktionsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen wurden in Schlenkrohren durchgeführt, die am Hochvakuum (Hg-Diffusionspumpe, 10^{-2} - 10^{-3} Torr) mit dem Bunsenbrenner für mindestens zwei bis drei Minuten ausgeheizt wurden. Die verwendeten Kolbenpipetten wurden vor Verwendung im Trockenofen ausgeheizt und bis zum Erkalten mit trockenem Argon gespült.

Als Schutzgas wurde Spezial-Argon der Firma Linde AG verwendet. Zur Beseitigung von Wasser- und Sauerstoffspuren wurde es durch zwei in Serie geschaltete Säulen (4·80 cm) geleitet, die mit Cr(II)-Oxid auf Silicagel (265) und Molekularsieb (4Å) der Firma Merck beschickt waren. Die Durchflußmenge war durch Glaskapillaren auf etwa 1/min. begrenzt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren absolutiert, und unter Argon aufbewahrt²⁶⁶⁾. Methylenchlorid, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden jeweils unmittelbar vor Verwendung durch absorptive Filtration gereinigt⁴⁶⁾. Dazu wurde eine Glasfritte verwendet, (15·400 mm) die mit einem 1:1 Gemisch aus superaktivem Aluminiumoxid und Di-Phosphorpentoxid gefüllt war.



Alle anderen eingesetzten Chemikalien wurden IR-Spektroskopisch auf ihren Wassergehalt geprüft und gegebenenfalls am Hochvakuum getrocknet oder unmittelbar vor der Umsetzung destilliert oder sublimiert.

Suspensionen wurden mit Hilfe einer Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4) der Firma Heraeus-Christ aufgetrennt. Zur Aufnahme der Schlenkrohre dienten Polyamid-Einsätze. Durch Trockeneis-Kühlung dieser Einsätze konnte auch bei tiefer Temperatur zentrifugiert werden.

2. Physikalische Messungen

Die Physikalischen Messungen wurden mit folgenden
Geräten durchgeführt:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer 325

Perkin-Elmer 297

NMR-Spektroskopie: Varian FT 80 A

Jeol FX 90 Q

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Meltemp, Laboratory
Devices, Camebridge

Molmassen: Mechrolab Dampfdruck-Osmometer 301 A

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3 Crystallographic
System

3. Elementaranalyse:

Die C-, H-, N-, und S-Analysen wurden im mikroanaly-
tischen Labor des Instituts für anorganische Chemie
der Universität München durchgeführt.

4. Ausgangsverbindungen:

$\text{Re}_2\text{CO}_{10}$ wurde von der Firma Ventron, Tetrafluorobor-
säureetherat von der Firma Merck bezogen.

Pentacarbonylmethylrhenium wurde nach leicht abgewandelter Literaturvorschrift dargestellt⁴⁴⁾.

Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium wurde jeweils unmittelbar vor jeder Umsetzung aus Pentacarbonylmethylrhenium und Tetrafluoroborsäureetherat hergestellt⁴³⁾.

Pentacarbonylmethylrhenium

$(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$

3g (4,6 mmol) $\text{Re}_2\text{CO}_{10}$ in 10 ml THF werden 1h bei 0°C mit Natriumamalgam (aus 3 ml Hg und 0,3 g Na) unter kräftigem Rühren reduziert. Danach wird noch 1h bei RT gerührt. Die intensiv rote Lösung wird in ein zweites Schlenkrohr überführt und auf -20°C gekühlt. Nach Zugabe von 0,6 ml (9,6 mmol) CH_3I entsteht eine gelbe Suspension, die langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Nach 40 min werden portionsweise 50 ml beargontes Wasser zugegeben, wobei ein leicht gelblicher Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird zentrifugiert und die wäßrige gelbe Lösung verworfen. Dann wird der Niederschlag mit jeweils 10 ml Wasser solange gewaschen, bis die wäßrige Phase farblos wird. Das nunmehr fast farblose Produkt wird über Siccapent getrocknet. Dazu wird das Schlenkrohr mit dem feuchten $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ über ein weites

U-Rohr mit einem zweiten Schlenk-Rohr verbunden, das das Trocknungsmittel enthält. Nach Anschluß an eine Hochvakuumapparatur über eine Kühlfalle wird die Anordnung durch mehrmaliges, aber kurzes Öffnen der Hähne evakuiert. Nach etwa 6h wird das Siccapent gewechselt und der Vorgang wiederholt. Gegebenenfalls, besonders bei größeren Ansätzen, sollte das Trocknungsmittel nach einem Tag ein weiteres Mal erneuert werden. Erscheint das Produkt (meist nach zwei Tagen) nicht mehr feucht, sondern zerfällt nach Klopfen an die Gefäßwand zu einem feinen Pulver, so kann der Wassergehalt IR-spektroskopisch überprüft werden. Sind noch Spuren von Wasser nachweisbar, wird der Trocknungsvorgang fortgesetzt, wobei auf ein gutes Vakuum in der Apparatur zu achten ist. Das trockene Produkt wird im statischen Vakuum bei 40°C sublimiert und über Siccapent aufbewahrt. Ausbeute: 60-70%

Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium (1)



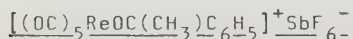
170 mg (0,5 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ werden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 68 μl (0,5 mmol) Tetrafluoroborsäure-Etherat (54%ige Lösung in Diethylether) versetzt. Es setzt eine heftige Gasentwicklung ein, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag

wird abzentrifugiert und zweimal mit je 3 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Trocknung für ein bis zwei Stunden am Hochvakuum (10^{-3} Torr, 60°C) kann $\frac{1}{2}$ weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 195 mg (95%)

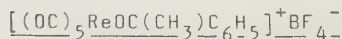
Umsetzung von Pentacarbonylmethylrhenium mit Benzoylhexafluoroantimonat:

Acetophenonpentacarbonylrhenium-hexafluoroantimonat (2)



Eine Lösung von 112 mg (0,33 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ in 3 ml CH_2Cl_2 wird mit 100 mg (0,33 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})^+\text{SbF}_6^-$ versetzt und 30 min gerührt. Die klare, gelbe Lösung wird tropfenweise mit 10 ml Et_2O versetzt, wobei sich an der Glaswand ölige Tropfen abscheiden. Das Produkt konnte auch durch mehrfaches Lösen in CH_2Cl_2 und Fällern mit Diethylether oder Pentan bei tiefen Temperaturen nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Darstellung der Vergleichsverbindung Acetophenonpentacarbonylrhenium-tetrafluoroborat

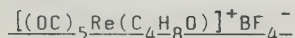


100 mg (0,24 mmol) $\frac{1}{2}$ werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 29,1 μl (0,25 mmol) Acetophenon versetzt. Nach

vorsichtiger Zugabe von 10 ml Diethylether zur gelben Lösung scheiden sich an der Gefäßwand ölige Tropfen ab, die IR-spektroskopisch untersucht werden.

Umsetzung von Natrium-pentacarbonylrhenat mit Tetrafluoroborsäureetherat:

Pentacarbonyltetrahydrofuranrhenium-tetrafluoroborat (3)



129 mg (0,2 mmol) Re_2CO_{10} werden in 2 ml THF mit 1%igem Natriumamalgam reduziert. Die orangerote Lösung wird abgetrennt und bei $-78^\circ C$ mit 54 μl (0,4 mmol) $HBf_4 \cdot Et_2O$ (54%ige Lösung in Diethylether) versetzt. Bei langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur fällt aus der gelben Lösung ein farbloser Niederschlag aus, der abzentrifugiert, mit THF gewaschen und IR-spektroskopisch als $NaBF_4$ identifiziert wird. Die Lösung wird wiederum auf $-40^\circ C$ gekühlt und ein weiteres Äquivalent $HBf_4 \cdot Et_2O$ zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhöht sich die Viskosität der Lösung stark. Das THF wird am Hochvakuum abgezogen und die zurückbleibende orange-gelbe Masse mit 15 ml Diethylether verrührt. Nach 14 h liegt ein farbloser Niederschlag vor, der von der überstehenden gelben Lösung abzentrifugiert, zwei-

mal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 58 mg (60%)

$C_9H_8BF_4O_6Re$

Ber. C 22,22 H 1,65

485,0

Gef. C 22,13 H 1,65

Umsetzung von Bromopentacarbonylrhenium mit Silber-tetrafluoroborat:

$(OC)_5ReBF_3$ und $AgBr$

100 mg (0,25 mmol) $Re(CO)_5Br$ werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 58 mg (0,3 mmol) $AgBF_4$, das zuvor 18h bei 60°C am Hochvakuum (10^{-3} Torr) getrocknet wurde, versetzt. Die Suspension wird über Nacht gerührt, der dunkel gefärbte Rückstand abzentrifugiert und am Hochvakuum getrocknet. Es gelang nicht das spektroskopisch nachgewiesene $(OC)_5ReBF_3$ abzutrennen.

Umsetzung von Bromopentacarbonylrhenium mit Silber-hexafluorosilikat:

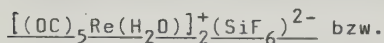
a) Darstellung von Silber-hexafluorosilikat

Ag_2SiF_6

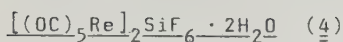
1g (5,9 mmol) $AgNO_3$ in 5 ml H_2O werden mit 6 ml 1n NaOH versetzt, der ausgefallene schwarze Niederschlag zweimal mit je 5 ml H_2O gewaschen und dann in 10 ml H_2O

suspendiert. Die Suspension wird mit wäßriger Hexafluorokieselsäure (34%ige Lösung in H_2O) versetzt, bis eine klare, farblose Lösung entsteht. Das Wasser wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der farblose Rückstand mehrere Tage bei 10^{-3} Torr und $60-80^\circ C$ getrocknet.

b) Bis(aquapentacarbonylrhenium)-hexafluorosilikat:



Bis(rheniumpentacarbonyl)-hexafluorosilikatdihydrat:



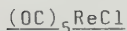
200 mg (0,56 mmol) Ag_2SiF_6 und 420 mg (1,04 mmol) $(OC)_5ReBr$ werden in 10 ml Nitromethan suspendiert und 10 min auf $40-45^\circ C$ erwärmt. Die gelb-grüne Lösung wird bei $40^\circ C$ abgefrittet und für drei Tage bei $-20^\circ C$ aufbewahrt. Der ausgefallene, farblose, feinkristalline Niederschlag wird abgetrennt, mit je 2 ml Nitromethan, CH_2Cl_2 und Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 240 mg (56%) Zersetzung: ab $130^\circ C$
unter Gelbfärbung

$C_{10}H_4SiF_6O_{12}Re_2$
830,5

Ber. C 14,45 H 0,48
Gef. C 14,47 H 0,80

Umsetzung von 4 mit Salzsäure: Chloropentacarbonylrhenium:



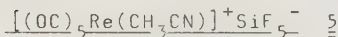
50 mg (0,06 mmol) 4 werden in 2 ml H_2O gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter HCl versetzt. Der sofort ausfallende farblose Niederschlag wird IR-spektroskopisch als $(OC)_5ReCl$ identifiziert.

Umsetzung von 4 mit Natronlauge: $[(OC)_4ReCOOH]_2$

50 mg (0,06 mmol) 4 werden in 3 ml H_2O gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter $NaOH$ versetzt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird IR-spektroskopisch als $[(OC)_4ReCOOH]_2$ identifiziert.

Umsetzung von 4 mit Acetonitril:

Acetonitrilpentacarbonylrhenium-pentafluorosilikat



120 mg (0,14 mmol) 4 werden in 2 ml Acetonitril gelöst; die gelbe Lösung wird in ein Gemisch aus 5 ml CH_2Cl_2 und 5 ml Pentan getropft. Es fallen feine, nadelförmige, farblose Kristalle aus, die abzentrifugiert, mit 3 ml Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 63 mg (46%) Schmp. $145^\circ C$

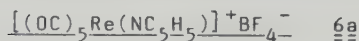


490,3

Ber. C 17,13 H 0,61 N 2,85

Gef. C 16,94 H 0,89 N 2,73

Pentacarbonylpyridinrhenium-tetrafluoroborat



130 mg (0,31 mmol) 1 werden in 5 ml CH₂Cl₂ suspendiert und zur Suspension 41 µl (0,5 mmol) Pyridin zugeotropft. Die Suspension wird 3 h gerührt, wobei eine schwach gelbe Lösung entsteht. Durch vorsichtiges Eintropfen in 20 ml Diethylether wird 6a als farbloser Niederschlag gefällt, zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (92%) Schmelzpunkt: 136-137°C

C₁₀H₅BF₄NO₅Re Ber. C 24,38 H 1,01 N 2,84

492,2 Gef. C 24,19 H 1,08 N 2,90

μ-γ,γ'-Bipyridin(pentacarbonylrhenium)-bistetrafluoroborat



Zu einer Suspension von 125 mg (0,3 mmol) 1 in 3 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 23,5 mg (0,15 mmol) γ,γ'-Bipyridin in 2 ml CH₂Cl₂ zugeotropft. Nach 2 h wird die gelbe Lösung von einem eventuell verbliebenen Rückstand abzentrifugiert und 6b durch langsames Eintropfen der Lösung in 20 ml Diethylether gefällt. Der farblose Niederschlag wird zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

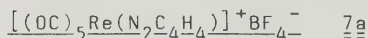
Ausbeute: 134 mg (91%) Zersetzung: ab 200°C unter

Gelbfärbung

$C_{20}H_8B_2F_8N_2O_{10}Re_2$
982,6

Ber. C 24,42 H 0,81 N 2,85
Gef. C 23,48 H 1,00 N 2,93

Pentacarbonylpyrazinrhenium-tetrafluoroborat



Zu einer Suspension von 120 mg (0,29 mmol) 1 in 3 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 25 mg (0,31 mmol) Pyrazin in 2 ml CH_2Cl_2 zugetropft und die Suspension 24 h gerührt. Dann wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und der farblose Rückstand einmal mit 2 ml CH_2Cl_2 und zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird am Hochvakuum getrocknet.

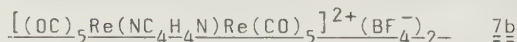
Ausbeute: 114 mg (80%) Zersetzung: ab 150°C unter

Orangefärbung

$C_9H_4BF_4N_2O_5Re$
493,0

Ber. C 21,89 H 0,81 N 5,67
Gef. C 21,23 H 0,88 N 4,91

μ -Pyrazinbis(pentacarbonylrhenium)-bistetrafluoroborat



140 mg (0,34 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit einer Lösung von 13,6 mg (0,17 mmol) Pyrazin in 2 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 2 d wird das Lösungs-

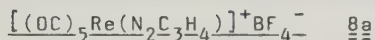
mittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 2 ml trockenem Aceton und zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen. Das farblose Produkt wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 84 mg (55%) Zersetzung: ab 160°C unter

Rotfärbung

$C_{14}H_4B_2F_8O_{10}Re_2$	Ber. C 18,54 H 0,54 N 3,08
906,2	Gef. C 19,15 H 0,44 N 2,99

Pentacarbonylpyrazolrhenium-tetrafluoroborat

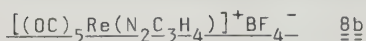


130 mg (0,31 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 25 mg (0,36 mmol) Pyrazol in 2 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Suspension wird 20 h gerührt, abzentrifugiert und die schwach gelbe Lösung verworfen. Der Rückstand wird mit 2 ml CH_2Cl_2 und 5 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 116 mg (78%) Schmelzpunkt: 133-135°C

$C_8H_4BF_4N_2O_5Re$	Ber. C 19,95 H 0,83 N 5,82
481,0	Gef. C 19,54 H 1,06 N 5,74

Pentacarbonylimidazolrhenium-tetrafluoroborat

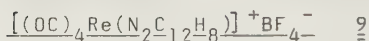


160 mg (0,38 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 27 mg (0,4 mmol) Imidazol in 2 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 15 h wird abzentrifugiert und die schwach gelbe Lösung in 20 ml Diethylether eingetropft, wobei 8b als farbloser Niederschlag ausfällt. Der abzentrifugierte, leicht ölige Rückstand wird dreimal mit je 2 ml CH_2Cl_2 extrahiert und auch hier 8b durch Eintropfen des Extrakts in Diethylether gefällt. Das Produkt wird mit 5 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 mg (82%) Schmelzpunkt: 142-145°C

$\text{C}_8\text{H}_4\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$	Ber. C 19,95 H 0,83 N 5,82
481,0	Gef. C 19,90 H 0,97 N 5,85

Tetracarbonylortho-phenanthrolinrhenium-tetrafluoroborat



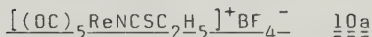
135 mg (0,32 mmol) 1 werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 57 mg (0,32 mmol) ortho-Phenanthrolin zugegeben. Es setzt sofort Gasentwicklung unter leichter Gelbfärbung der Lösung ein. Nach 20 min wird die schwach gelbe Lösung von einem unlöslichen Rückstand abgetrennt und in 15 ml Diethylether eingetropft. Der ausgefall-

lene Niederschlag wird abzentrifugiert, aus CH_2Cl_2 /Diethylether umkristallisiert, zweimal mit Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 101 mg (56%) Schmelzpunkt: 145-150°C unter Zersetzung und Braunfärbung

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$	Ber. C 33,98 H 1,41 N 4,95
565,0	Gef. C 34,86 H 1,68 N 5,15

Pentacarbonylethylthiocyanatrhenium-tetrafluoroborat



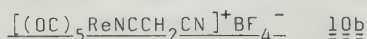
100 mg (0,24 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 21,8 μl (0,25 mmol) Ethylthiocyanat zugetropft.

Es entsteht eine klare, farblose Lösung, die in 10 ml Diethylether eingetropft wird. Der ausfallende farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 111 mg (93%) Zersetzung: ab 120°C unter Gelbfärbung

$\text{C}_8\text{H}_5\text{BF}_4\text{NO}_5\text{SRe}$	Ber. C 19,20 H 1,00 N 2,79 S 6,41
500,1	Gef. C 19,27 H 0,78 N 2,68 S 6,91

Pentacarbonylmalonsäuredinitrilrhenium-tetrafluoroborat



95 mg (0,23 mmol) 1 werden in 3 ml CH₂Cl₂ suspendiert und mit 15,2 mg (0,23 mmol) Malonsäuredinitril versetzt. Nach 60 min wird der farblose Rückstand abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml CH₂Cl₂, zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 104 mg (95%) Zersetzung: ab 180°C unter

Braunfärbung

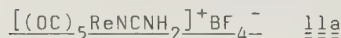


Ber. C 20,04 H 0,41 N 5,84

479,0

Gef. C 20,59 H 0,60 N 5,47

Pentacarbonylcyanamidrhenium-tetrafluoroborat



Zu einer Suspension von 170 mg (0,41 mmol) 1 in 3 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 20 mg (0,47 mmol) Cyanamid in 2 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nach 18 h wird zentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und der farblose Rückstand mit 2 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Schließlich wird das Produkt in 2 ml Nitromethan gelöst und in 10 ml Diethylether eingetropft. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 167 mg (90%) Schmelzpunkt: 158-160°C

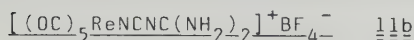


Ber. C 15,82 H 0,44 N 6,15

455,0

Gef. C 16,31 H 0,72 N 6,27

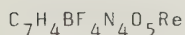
Pentacarbonyldicyandiamidrhenium-tetrafluoroborat



Zu einer Suspension von 95 mg (0,23 mmol) 1 in 3 ml CH_2Cl_2 werden 20 mg (0,24 mmol) Dicyandiamid zugegeben. Nach 1d Rühren wird die Suspension zentrifugiert und die Lösung vom farblosen Rückstand abgetrennt. Der Rückstand wird mit 5 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Im IR-Spektrum dürfen keine Banden des koordinierten BF_4^- -Ions mehr auftreten. Sollte dies der Fall sein, so wird der Rückstand mit der abgetrennten Lösung wieder vereinigt und weiter gerührt. Ansonsten wird 11b mit 3 ml Nitromethan extrahiert und durch Eintropfen in 15 ml Diethylether gefällt. Nach Waschen mit 5 ml Diethylether wird 11b am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 108 mg (95%) Zersetzung: ab 160°C unter

Gelbfärbung



497,0

Ber. C 16,90 H 0,80 N 11,26

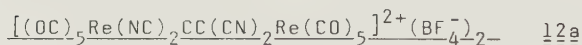
Gef. C 17,20 H 0,61 N 11,27

Kristalle von 11b:

Etwa 10 mg 11b wurden in 0,5 ml Nitromethan gelöst und in ein 5 ml fassendes Rollrandgläschen gefüllt. Der Kunststoffdeckel des Gläschens wurde mit der Kanüle

einer Einwegspritze (Außendurchmesser etwa 1 mm) dreimal durchstoßen. Das kleine Gefäß wurde in einem größeren, gut schließenden Behälter (etwa 500 ml Inhalt) mit geschliffenen Glasdeckel, neben ein weiteres, offenes Gefäß mit Diethylether gestellt. Nach drei Tagen waren etwa 1,5 ml Diethylether in das Rollrandgläschen eindiffundiert und schöne, stark lichtbrechende, oktaedrische Kristalle entstanden. In gleicher Weise wurden auch alle anderen, röntgenstrukturanalytisch geeigneten Kristalle erhalten. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Fällungsmittels kann durch Größe und Zahl der Löcher im Deckel des Rollrandgläschen verändert werden.

μ -Tetracyanoethylenbis(pentacarbonylrhenium)-bis-tetrafluoroborat



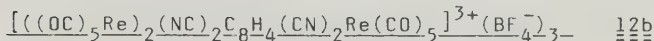
120 mg (0,29 mmol) 1 werden in 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert und zur Suspension 39 mg (0,3 mmol) TCNE zugegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung über einem orangeroten Niederschlag, der nach 2 h eine violett-rote Farbe annimmt. Der Niederschlag wird abgefrittet und fünfmal mit je 3 ml CH_2Cl_2 bei 30°C gewaschen. Nach zweimaligem Waschen

mit Diethylether wird am Hochvakuum getrocknet. Das Produkt liegt dann als weinrotes Pulver vor.

Ausbeute: quantitativ Zers. ab 105°C unter Braunfärbung
ab 120°C unter Schwarzfärbung

$C_{16}B_2F_8N_4O_{10}Re_2$	Ber. C 20,12 H 0,00 N 5,87
954,0	Gef. C 20,54 H 0,24 N 5,93

Tetracyanchinodimethantris(pentacarbonylrhenium)-
tristetrafluoroborat

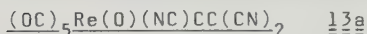


150 mg (0,36 mmol) 1 werden in 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Die Suspension wird mit 73 mg (0,36 mmol) TCNQ versetzt und 6 h gerührt. Es entsteht eine schwach gelbe Lösung über einem rot-violetten Niederschlag. Dieser wird abgefrittet und achtmal mit je 3 ml CH_2Cl_2 bei 30°C und zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt liegt nach dem Trocknen am Hochvakuum als rot-violettes Pulver vor.

Ausbeute: quantitativ Zersetzung: ab 110°C unter
Schwarzfärbung

$C_{27}H_4B_3F_{12}N_4O_{15}Re_3$	Ber. C 22,45 H 0,28 N 3,88
1443,0	Gef. C 22,46 H 0,64 N 4,15

Pentacarbonyltricyanoethenolatorhenium

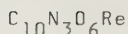


KTCNE wurde nach Literaturvorschrift^{201,267)} hergestellt.

185 mg (0,45 mmol) $\underline{\underline{1}}$ werden in 4 ml destilliertem Wasser gelöst und die klare Lösung von einem eventuell verbliebenen Rückstand abgefrittet. 75 mg (0,45 mmol) KTCNE werden in 5 ml dest. Wasser gelöst, von unlöslichen Rückständen abgefrittet und zur wäßrigen Lösung von $\underline{\underline{1}}$ zugetropft. Nach einigen Minuten beginnt ein schwach grüner Niederschlag auszufallen. Nach 18 h ist die wäßrige Phase farblos, der ausgefallene Niederschlag grünlich-gelb. Dieser wird abgefrittet, zweimal mit dest. Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 120 mg (60%) Zersetzung: ab 120°C unter

Braunfärbung

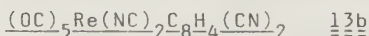


Ber. C 27,01 H 0,00 N 9,46

444,2

Gef. C 27,43 H 0,11 N 10,27

Pentacarbonyltetracyanochinodimethanrhenium



LiTCNQ wurde vom Arbeitskreis Prof. Gompper am Institut für Organische Chemie der Universität München zur Verfügung gestellt.

105 mg (0,25 mmol) 1 werden in 3 ml dest. Wasser gelöst und die Lösung von eventuellen unlöslichen Rückständen abgefrittet. 52 mg (0,25 mmol) LiTCNQ werden in 5 ml dest. Wasser gelöst, von unlöslichen Rückständen abgefrittet und zur wäßrigen Lösung von 1 zugetropft. Nach einigen Minuten beginnt ein blauer Niederschlag auszufallen, der nach 16 h abgefrittet wird. Er wird dreimal mit dest. Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Während des Trocknens verfärbt sich 13b von blau nach moosgrün.

Ausbeute: 72 mg (55%) Zersetzung: ab 160°C unter
Blaufärbung

$C_{17}H_4N_4O_5Re$
530,2

Ber. C 38,48 H 0,75 N 10,57
Gef. C 39,84 H 1,05 N 11 45

Pentacarbonyldicyanketeniminorhenium



120 mg (0,29 mmol) 1 werden in 5 ml dest. Wasser gelöst und von eventuellen Rückständen abgefrittet. 56 mg (0,43 mmol) $KC(CN)_3$ werden in 2 ml dest. Wasser gelöst und zur wäßrigen Lösung von 1 zugetropft. Nach 10 min beginnt sich die Lösung zu trüben. Nach 6 h wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert,

dreimal mit je 2 ml dest. Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 mg (65%) Zersetzung: ab 200°C unter

Braunfärbung

$C_9N_3O_5Re$	Ber. C 25,95 H 0,00 N 10,09
416,2	Gef. C 26,13 H 0,00 N 10,17

Röntgenographisch geeignete Einkristalle wurden mit der unter 11b beschriebenen Anordnung erhalten.

Pentacarbonyldicyanamidorhenium

$(OC)_5ReNCNCN$ 14b

110 mg (0,26 mmol) 1 werden in 3 ml dest. Wasser gelöst und von eventuell verbliebenen Rückständen abgefrittet. 26 mg (0,3 mmol) $NaN(CN)_2$ werden in 2 ml dest. Wasser gelöst und zur wäßrigen Lösung von 1 zutropft. Nach 1 h beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Nach 16 h wird der Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml dest. Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 86 mg (84%) Zersetzung: ab 180°C unter

Gelbfärbung

$C_7N_3O_5Re$	Ber. C 21,41 H 0,0 N 10,70
392,2	Gef. C 20,93 H 0,38 N 10,13

Röntgenographisch geeignete Einkristalle wurden mit der unter 11b beschriebenen Anordnung erhalten.

Pentacarbonyldicyanphosphidorhenium



Die Verbindung [18]Krone-6-Na[P(CN)₂] wurde vom Arbeitskreis Prof. A. Schmidpeter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München zur Verfügung gestellt.

100 mg (0,24 mmol) 1 werden in 2 ml CH₂Cl₂ suspendiert und auf -78°C gekühlt. Dann werden 96 mg (0,25 mmol) [18]Krone-6-Na[P(CN)₂] zugegeben und die gelbe Lösung langsam (innerhalb von 2 h) auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Eintropfen der Lösung in 15 ml Pentan fällt ein farbloser Niederschlag aus, der zweimal mit je 2 ml eiskaltem dest. Wasser gewaschen wird. Das Produkt wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 41 mg (42%) Schmelzpunkt: 138-140°C unter

Gelbfärbung

C ₇ N ₂ O ₅ Pre	Ber. C 20,52	H 0,00	N 6,84
409,2	Gef. C 20,41	H 0,61	N 6,16

Umsetzung von 1 mit Tricyanphosphan: 15b

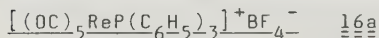
160 mg (0,38 mmol) 1 werden in 5 ml CH₂Cl₂ suspendiert und 41 mg (0,38 mmol) P(CN)₃ zugegeben. Nach 4 h wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert, zweimal mit je 2 ml CH₂Cl₂ und zweimal mit je 3 ml Diethyl-

ether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 145 mg (85%) Schmelzpunkt: 168-169°C

$C_{18}B_3F_{12}N_3O_{15}PRe_3$	Ber. C 16,03 H 0,00 N 3,11
1347,0	Gef. C 16,38 H 0,35 N 3,19

Pentacarbonyltriphenylphosphanrhenium-tetrafluoroborat

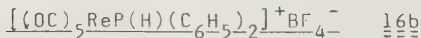


Zu einer Suspension von 100 mg (0,24 mmol) 1 in 3 ml CH_2Cl_2 werden 56 mg (0,25 mmol) Triphenylphosphan zugegeben. 16a wird durch Eintropfen der entstandenen farblosen Lösung in 10 ml Diethylether als farbloser Niederschlag gefällt. Nach zweimaligem Waschen mit je 3 ml Diethylether wird 16a am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: quantitativ Schmelzpunkt: 218-220°C unter
Braunfärbung

$C_{23}H_{15}BF_4O_5PRe$	Ber. C 40,88 H 2,22
675,0	Gef. C 39,98 H 2,14

Pentacarbonyldiphenylphosphanrhenium-tetrafluoroborat



a) Darstellung von Diphenylphosphan:

25,5 g (0,1 mol) Triphenylphosphan werden in 100 ml

THF gelöst und 1,4 g (0,2 mol) Lithium zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die orange Lösung abgefrittet. Diese wird dann tropfenweise mit etwa 3 ml dest. Wasser bis zum Farbumschlag nach hellgelb versetzt. Nach Abziehen von THF, H₂O und Benzol wird bei 1 Torr destilliert und die bei 103°C übergehende Fraktion aufgefangen.

b) Umsetzung von 1 mit Diphenylphosphan:

Eine Suspension von 110 mg (0,26 mmol) 1 in 3 ml CH₂Cl₂ wird mit 47 µl (0,28 mmol) Diphenylphosphan versetzt und die farblose Lösung in 15 ml Diethylether eingetropft. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: quantitativ Schmelzpunkt: 135-138°C

C₁₇H₁₁BF₄O₅PRe Ber. C 34,09 H 1,84

599,0 Gef, C 33,19 H 1,22

Tetracarbonylhydroxycarbonyltriphenylphosphanrhenium

(OC)₄Re(P(C₆H₅)₃)COOH 17a

50 mg (0,07 mmol) 16a werden in 50 ml dest. Wasser bei 40°C gelöst und die warme Lösung tropfenweise mit 7 ml 0,01 normaler Kalilauge versetzt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird bei Raumtemperatur abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml dest. Wasser

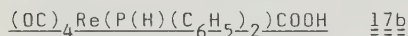
gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: quantitativ Schmelzpunkt: 80-85°C

$C_{23}H_{16}O_6^{Pre}$ Ber. C 45,60 H 2,64

605,2 Gef. C 45,40 H 2,84

Tetracarbonyldiphenylphosphanhydroxycarbonylrhenium



60 mg (0,1 mmol) 16b werden in 20 ml dest. Wasser gelöst und sehr langsam (etwa 30 min) tropfenweise mit 10 ml 0,01 normaler Kalilauge versetzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird zweimal mit je 3 ml dest. Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

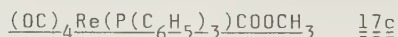
Ausbeute: quantitativ Schmelzpunkt: 60-70°C

$C_{17}H_{12}O_6^{Pre}$ Ber. C 38,56 H 2,27

Ber. 529,2 Gef. C 37,82 H 2,43

Gef. 530,8 (osmometrisch in Aceton)

Tetracarbonylmethoxycarbonyltriphenylphosphanrhenium



95 mg (0,14 mmol) 16a werden in 3 ml Methanol gelöst.

Aus einer Lösung von 32,2 mg (1,4 mmol) Natrium in 10 ml Methanol wird 1 ml zugetropft. 17c wird durch sehr vorsichtiges Eintropfen (1-2 Tropfen pro min)

in 25 ml dest. Wasser als farbloser Niederschlag gefällt, der zweimal mit je 3 ml dest. Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

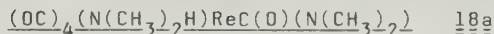
Ausbeute: quantitativ Zersetzung: ab 80°C unter
Gelbfärbung

$C_{24}H_{18}O_6$ Pre
619,2

Ber. C 46,51 H 2,90

Gef. C 45,39 H 3,38

Tetracarbonyldimethylamin N,N-dimethylcarbamoylrhenium



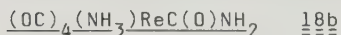
120 mg (0,29 mmol) 1 werden in einem Schlenkrohr mit mit aufgesetztem Überdruckventil in 5 ml Diethylether suspendiert. Das Schlenkrohr mit der Suspension wird kurz evakuiert und aus einer Stahlflasche mit soviel Dimethylamin gefüllt, bis das Überdruckventil gerade anspricht. Sobald das Ventil einen Unterdruck anzeigt, wird das verbrauchte Dimethylamin nachgefüllt. Nach 30 min wird zentrifugiert, die Etherphase abgetrennt und auf 2 ml eingeeengt. Bei Abkühlen der Lösung auf -78°C beginnt 18a in Form stark lichtbrechender Kristalle auszufallen. Diese werden nach 24 h in einer kühlbaren Fritte bei -78°C abgefrittet und mit 2 ml vorgekühltem Pentan nachgewaschen. Am Hochvakuum wird 18a langsam auf Raumtemperatur erwärmt und

weitere 2 h getrocknet.

Ausbeute: 54 mg (45%) Schmelzpunkt: 74-75°C

$C_9H_{13}N_2O_5Re$	Ber. C 26,01 H 3,13 N 6,74
415,2	Gef. C 26,41 H 3,31 N 6,73

Amminecarbamoyltetracarbonylrhenium



135 mg (0,33 mmol) 1 werden in einem Schlenkrohr mit aufgesetztem Überdruckventil in 5 ml Diethylether suspendiert. Das Schlenkrohr mit der Suspension wird kurz evakuiert und aus einer Stahlflasche mit gerade soviel Ammoniak gefüllt, bis das Überdruckventil anspricht. Zeigt das Ventil einen Unterdruck an, wird der verbrauchte Ammoniak nachgefüllt. Nach 5-6 h wird der farblose Rückstand abzentrifugiert und die Etherphase abgetrennt. Nach Einengen der Lösung auf 2 ml wird auf -78°C gekühlt. Dabei beginnt 18b in Form von stark lichtbrechenden Kristallen auszufallen. Diese werden nach zwei Tagen in einer kühlbaren Fritte bei -78°C abgefrittet und mit 2 ml vorgekühltem Pentan nachgewaschen. Am Hochvakuum wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h getrocknet.

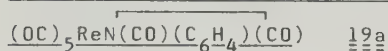
Ausbeute: 47 mg (40%) Schmelzpunkt: 95-98°C

$C_5H_5N_2O_5Re$	Ber. C 16,70 H 1,39 N 7,79
395,2	Gef. C 16,46 H 1,46 N 7,77

Läßt man 18b einige Tage an Luft liegen, so entsteht eine neue, stickstoffärmere Verbindung 18c in quantitativer Ausbeute "(OC)₅ReNH₂·H₂O" (Schmp. 115-118°C)

C ₅ H ₄ NO ₆ Re	Ber. C 16,65	H 1,11	N 3,88
360,2	Gef. C 16,71	H 1,23	N 4,14

Pentacarbonylphthalimidorhenium

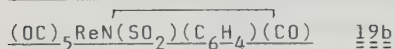


175 mg (0,42 mmol) 1 und 78 mg (0,42 mmol) Phthalimid-Kalium werden in 4 ml CH₂Cl₂ suspendiert und 30 min gerührt. Die gelbe Lösung wird vom farblosen Rückstand abgetrennt und auf -78°C gekühlt. Am Hochvakuum wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und 4 ml vorgekühltes Pentan zugetropft. Der ausgefallene schwach gelbe Niederschlag wird bei -78°C abzentrifugiert und mit einer vorgekühlten Mischung aus 1 Tl. CH₂Cl₂ und 1 Tl. Pentan gewaschen. Am Hochvakuum wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h getrocknet. Schließlich wird 19a in 3 ml Aceton gelöst und durch Eintropfen in 10 ml dest. Wasser gefällt. Die nunmehr farblose Verbindung wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 130 mg(66%) Schmelzpunkt: 165-167°C unter
Rotfärbung

C ₁₂ H ₄ NO ₇ Re	Ber. C 33,04	H 0,84	N 2,96
472,2	Gef. C 32,92	H 0,96	N 2,97

Pentacarbonylsaccharidorhenium

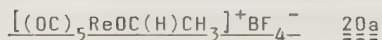


145 mg (0,35 mmol) $\underline{\underline{1}}$ werden in 6 ml dest. Wasser gelöst und eine Lösung von 74 mg (0,36 mmol) Natriumsaccharid in 3 ml dest. Wasser zugetropft. Nach 15 min beginnt aus der Lösung ein farbloser Niederschlag auszufallen, der nach einem Tag abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml dest. Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 106 mg (60%) Schmelzpunkt: 145-148°C

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{NO}_8\text{SRe}$	Ber.	C 28,33	H 0,78	N 2,75	S 6,29
508,2	Gef.	C 28,08	H 0,94	N 2,71	S 6,34

Acetaldehydpentacarbonylrhenium-tetrafluoroborat



150 mg (0,36 mmol) $\underline{\underline{1}}$ werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 21 μl (0,38 mmol) frisch destillierter Acetaldehyd zugetropft. Nach 30 min wird die farblose Suspension zentrifugiert, die Lösung verworfen und der Rückstand dreimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen. Die Trocknung erfolgt am Hochvakuum bei 0°C.

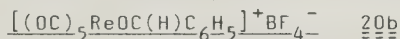
Aubeute: quantitativ

$\text{C}_7\text{H}_4\text{BF}_4\text{O}_6\text{Re}$	Ber.	C 18,38	H 0,87
457,0	Gef.	C 18,45	H 0,71

Thermolyse von 20a:

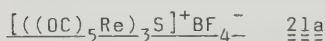
20a wird in einem Schlenkrohr, das mit einem zweiten auf -78°C gekühltem Gefäß verbunden ist, 10 min auf 60°C erhitzt. Es wird kurz Vakuum angelegt, um den Acetaldehyd vollständig in das gekühlte Gefäß überzuführen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Acetaldehyd in der Gasküvette IR-spektroskopisch nachgewiesen. Das aus 20a durch Abstraktion des Liganden quantitativ entstandene 1 läßt sich anhand der charakteristischen IR-Banden im $\nu(\text{BF}_4)$ -Bereich nachweisen.

Benzaldehydpentacarbonylrhenium-tetrafluoroborat



100 mg (0,24 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 50 μl (0,5 mmol) Benzaldehyd versetzt. Aus der entstehenden gelben Lösung konnten durch Fällung mit Pentan oder Diethylether nur ölige Produkte erhalten werden, auf deren Elementaranalyse verzichtet wurde.

Iris(pentacarbonylrhenium)sulfonium-tetrafluoroborat



120 mg (0,29 mmol) 1 und 12 mg (0,15 mmol) Na₂S werden in 3 ml CH₂Cl₂ suspendiert und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wird abzentrifugiert, mit 2 ml CH₂Cl₂ gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Im IR-Spektrum des Produktgemisches dürfen keine Banden des koordinierten BF₄⁻-Ions mehr auftreten. Sodann wird der Rückstand zweimal mit je 3 ml Nitromethan extrahiert. 21a wird durch Eintropfen der intensiv rot-violetten Lösung in 20 ml Diethylether gefällt und 4-5 h am Hochvakuum bei 30-40°C getrocknet.

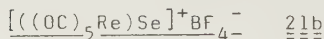
Ausbeute: 60 mg (55%) Zersetzung: ab 120°C unter

Braunfärbung

C ₁₅ BF ₄ O ₁₅ SRe ₃	Ber. C 16,39 H 0,00 S 2,92
1097,6	Gef. C 16,16 H 0,18 S 3,15

Röntgenstrukturanalytisch geeignete Kristalle wurden wie unter 11b beschrieben erhalten.

Iris(pentacarbonylrhenium)selenonium-tetrafluoroborat

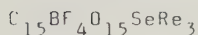


240 mg (0,58 mmol) 1 und 40 mg (0,32 mmol) Na₂Se werden in 3 ml CH₂Cl₂ suspendiert und 24 h bei Raumtem-

peratur gerührt. Der Rückstand wird abzentrifugiert, mit 2 ml CH_2Cl_2 gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Im IR-Spektrum des Produktgemisches dürfen keine Banden des koordinierten BF_4^- -Ions mehr auftreten. Sodann wird der Rückstand zweimal mit je 3 ml Nitromethan extrahiert und 21b durch Eintropfen der intensiv blau-violetten Lösung in 20 ml Diethylether gefällt. Die Trocknung erfolgt am Hochvakuum bei 30-40°C.

Ausbeute: 100 mg (45%) Zersetzung: ab 120°C unter

Braunfärbung



Ber. C 15,73 H 0,00

1144,6

Gef. C 15,80 H 0,16

Iris(pentacarbonylrhenium)telluronium-tetrafluoroborat



260 mg (0,63 mmol) 1 und 33 mg (0,23 mmol) Li_2Te werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wird abzentrifugiert, mit 2 ml CH_2Cl_2 gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Im IR-Spektrum des Produktgemisches dürfen keine Banden des koordinierten BF_4^- -Ions mehr auftreten. Dann wird der Rückstand zweimal mit je 3 ml Nitromethan extrahiert. 21c wird durch Eintropfen der intensiv roten Lösung in 20 ml Diethylether gefällt und

4-5 h am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (56%) Zersetzung: ab 120°C unter
Braunfärbung

$C_{15}BF_4O_{15}TeRe_3$	Ber. C 15,08 H 0,00
1193,2	Gef. C 15,48 H 0,16

Röntgenstrukturanalytisch geeignete Kristalle wurden
wie unter 11b beschrieben erhalten.

μ -Azidobis(pentacarbonylrhenium)-tetrafluoroborat

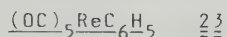
$[\mu-N_3(Re(CO)_5)_2]^+BF_4^-$ 22

320 mg (0,77 mmol) 1 und 50 mg (0,77 mmol) NaN_3 werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 4 h gerührt. Der Rückstand wird abzentrifugiert und 22 durch Eintropfen der farblosen Lösung in 20 ml Diethylether gefällt. Durch zweimalige Extraktion des Rückstandes mit je 3 ml CH_2Cl_2 kann die Ausbeute auf 80% erhöht werden. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. 22 ist nicht explosiv.

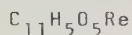
Ausbeute: 240 mg (80%) Schmelzpunkt: 112-115°C unter
Rotfärbung

$C_{10}BF_4N_3O_{10}Re_2$	Ber. C 15,35 H 0,00 N 5,37
781,4	Gef. C 15,47 H 0,20 N 5,32

Pentacarbonylphenylrhenium



150 mg (0,36 mmol) 1 werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und auf -78°C gekühlt. Dann werden 170 mg (0,5 mmol) Natriumtetraphenylborat zugegeben und die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur abgezogen und 23 aus dem Rückstand bei 10^{-3} Torr und 40°C heraussublimiert. Durch mehrfache fraktionierte Sublimation wird 23 gereinigt. Ausbeute: 61 mg (42%)

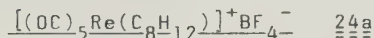


Ber. C 32,74 H 1,25

403,2

Gef. C 32,97 H 1,70

Pentacarbonylcyclooctadienrhenium-tetrafluoroborat



140 mg (0,33 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und zur Suspension 50 μl (0,5 mmol) 1,5-Cyclooctadien zugetropft. Die Suspension wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt, der Rückstand abzentrifugiert und 24a durch Eintropfen der Lösung in 20 ml Diethylether gefällt. Der Niederschlag wird zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 112 mg (65%)

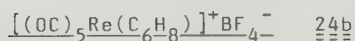


Ber. C 29,96 H 2,30

521,1

Gef. C 29,62 H 2,81

Pentacarbonylcyclohexadienrhenium-tetrafluoroborat



140 mg (0,33 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und zur Suspension 48 μ l (0,5 mmol) 1,4-Cyclohexadien zugetropft. Die Suspension wird 1 d bei Raumtemperatur gerührt, der Rückstand abzentrifugiert und 24b durch Eintropfen der Lösung in 20 ml Diethylether als farb- loser Niederschlag gefällt. Das Produkt wird zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (68%)

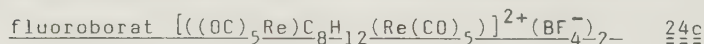


Ber. C 26,77 H 1,65

493,1

Gef. C 26,31 H 1,73

(μ -Cyclooctadien)bis(pentacarbonylrhenium)-bistetra-



160 mg (0,39 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und zur Suspension 24 μ l (0,2 mmol) 1,5-Cyclooctadien zugetropft. Die Suspension wird 1 d bei Raumtemperatur gerührt, zentrifugiert, die überstehende Lösung ver- worfen und der Rückstand zweimal mit je 3 ml Aceton ge- waschen. Nach nochmaligen Waschen mit 3 ml Diethyl- ether wird 24c am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 mg (43%) Zersetzung: ab 180°C



Ber. C 23,12 H 1,29

934,1

Gef. C 23,43 H 1,71

(μ-1,5-Hexadien)bis(pentacarbonylrhenium)-bistetra-
fluoroborat $[(\text{OC})_5\text{Re})\text{C}_6\text{H}_8(\text{Re}(\text{CO})_5)]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2-$ 24d

120 mg (0,3 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 15 μl (0,18 mmol) 1,5-Hexadien zugetropft. Die Suspension wird 1 d bei Raumtemperatur gerührt, der Rückstand abzentrifugiert und zweimal mit 3 ml Aceton gewaschen. Nach nochmaligem Waschen mit 3 ml Diethylether wird 24d am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 62 mg (46%) Schmelzpunkt: 165-168°C

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{B}_2\text{F}_{10}\text{Re}_2$ Ber. C 21,20 H 0,88

906,1 Gef. C 21,19 H 0,92

Umsetzung von 24b mit $\text{Na}(\text{Re}(\text{CO})_5)$: 25

260 mg (0,4 mmol) $\text{Re}_2\text{CO}_{10}$ werden in 5 ml THF bei 0°C mit 0,9%igem Natriumamalgam 2 h reduziert. Die klare rote Lösung wird vom Amalgam abgetrennt und zu einer Lösung von 395 mg (0,8 mmol) 24b in 10 ml vorgekühltem Acetonitril bei -40°C zugetropft. Es beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen, der nach 30 min in einer kühlbaren Fritte abgetrennt und zuerst mit einer auf -40°C gekühlten Mischung aus 3 ml Acetonitril und 1 ml THF, dann mit 5 ml Diethylether gewaschen wird. Die Trocknung erfolgt am Hochvakuum bei -40°C.

Umsetzung von Pentacarbonylethenrhenium-tetrafluoroborat mit Triethylamin

Die Darstellung von $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ erfolgte nach Literaturvorschrift²⁴⁴⁾.

85 mg (0,2 mmol) Pentacarbonylethenrhenium-tetrafluoroborat werden in 2 ml CD_2Cl_2 suspendiert und zur Suspension 28 μ l (0,2 mmol) Triethylamin zugetropft. Die entstehende schwach gelbe Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Tropft man diese Lösung in 5 ml Diethylether ein, so fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich in CH_2Cl_2 nicht mehr löst und sich nach dem Waschen mit CH_2Cl_2 und Trocknen am Hochvakuum IR- und 1H -NMR-spektroskopisch als die Ausgangsverbindung Pentacarbonylethenrhenium-tetrafluoroborat erweist.

Umsetzung von 1 mit Acetylen

Das Acetylen wurde vor der Umsetzung zur Reinigung durch eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 und eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Falle geleitet.

125 mg (0,3 mmol) 1 werden in einem mit Überdruckventil versehenen Schlenkrohr in 2 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Das Schlenkrohr wird kurz evakuiert, mit Acetylen gefüllt und an eine mit Acetylen gefüllte Gasbürette angeschlossen. Nach wenigen Minuten beginnt sich die Suspension nach braun zu verfärben.

Das Acetylen wird nur sehr langsam umgesetzt, nach 8 h sind etwa 20 ml verbraucht. Nach 24 h wird der Versuch abgebrochen, da ein weiterer Umsatz nicht mehr beobachtet wird. Die Suspension ist nun schwarz gefärbt, die überstehende Lösung erscheint nach dem Zentrifugieren rot. Aus ihr läßt sich mit Pentan nur eine sehr geringe Menge eines öligen, schwach braunen Produkts ausfällen. Wird der Versuch in CD_2Cl_2 durchgeführt, findet man im ^1H -NMR-Spektrum der Lösung ein Signal, welches man Benzol zuordnen kann. ($\delta = 7,36$ ppm) Der schwarze Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet.

Analyse: C 40,62 H 3,39

Verrührt man das Produkt einen Tag mit 3 ml Aceton, so tritt Farbaufhellung nach braun auf. Es wird abzentrifugiert und am Hochvakuum getrocknet.

Analyse: C 64,57 H 5,21

Pentacarbonylhydridorhenium

(OC)ReH

38 mg (0,09 mmol) 1 werden in 2 ml THF suspendiert (-78°) und zur Suspension 10 mg (0,26 mmol) NaBH_4 zugegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine schwach gelbe Lösung über einem farblosen Rückstand

die abzentrifugiert und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Pentacarbonylchlororhenium

$(\text{OC})_5\text{ReCl}$

170 mg (0,41 mmol) 1 werden in 3 ml CH_2Cl_2 in einem mit Überdruckventil versehenen Schlenkrohr suspendiert. Es wird kurz Vakuum angelegt und das Schlenkrohr mit Chlorgas gefüllt. Die Suspension wird 1 d gerührt, wobei eine gelbe Lösung über einem farblosen Rückstand entsteht. Der Rückstand wird abzentrifugiert und zweimal mit je 3 ml dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum wird das entstandenen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Literaturverzeichnis

- 1) W. Strohmeier, K. Gerlach, Chem. Ber. 94, 398 (1961)
- 2) H.P.Kögler, E.O.Fischer, Z.Naturforsch. 15b, 676 (1960)
- 3) F.Calderazzo, D.Vitali, R.Poli, J.L.Atwood, R.D.
Rogers, M.Cummings, J.Bernal, J. Chem. Soc. Dalton
Trans. 1981, 1004
- 4) R.N.Perutz, J.J. Turner, J. Am. Chem. Soc. 97, 4791
(1975)
- 5) R.Hoffmann, Angew. Chem 94, 725 (1982)
- 6) M.R.Rosenthal, J. Chem. Ed. 50, 331 (1973)
- 7) M.Pankowski, G.Bouquet, M.Bigorgne, B.Demersman
J. Organomet. Chem. 35, 155 (1972)
- 8) T.G.Richmond, F.Basolo, D.F. Shriver,
Organometallics 1 1624 (1982)
- 9) E.O.Fischer, K.Fichtel, Chem. Ber, 94, 1200 (1961)
- 10) E.O.Fischer, K.Fichtel, Chem. Ber. 95, 2063 (1962)
- 11) W.Hieber, T.Kruck, Angew. Chem. 73, 580 (1961)
- 12) W.Hieber, V.Frey, P.John, Chem. Ber. 100, 1961 (1967)
- 13) F.L.Wimmer, M.R.Snow, Aust. J. Chem. 31, 267 (1978)
- 14) E.Horn, M.R.Snow, Aust. J. Chem. 33, 2369 (1980)
- 15) R.Mews, Angew. Chem. 87, 669 (1975)
- 16) D.L.Reger, C.J.Coleman, P.C.Mc Elligot
J. Organomet. Chem. 171, 73 (1979)
- 17) P.Legzdins, C.R.Nurse, Inorg. Chem. 21, 3110 (1982)
- 18) W.Beck, K.Schlöter, Z. Naturforsch. 33b, 1214 (1978)

- 19) K.Raab, W.Beck, Chem. Ber. 117, 3169 (1984)
- 20) J.R.Sanders, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 743
- 21) J.K.Hoyano, C.J.May, W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 21, 3095 (1982)
- 22) P.J.Harris, S.A.R.Knox, R.J.Mc Kinney, F.G.A.Stone
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1009
- 23) W.C.Trogler, J. Am. Chem. Soc. 101, 6495 (1979)
- 24) F.J.Regina, A.Woicicki, Inorg. Chem. 19, 3803 (1980)
- 25) K.Sünkel, H.Ernst, W.Beck, Z. Naturforsch. 36b,
474 (1981)
- 26) J.Nitschke, S.P.Schmidt, W.C.Trogler, Inorg.Chem. 24, 1972 (1985)
- 27) E.K.G.Schmidt, C.H.Thiel, J. Organomet. Chem. 209, 373 (1981)
- 28) I.S.Piper, F.A.Cotton, G.Wilkinson, J. Inorg.
Nucl. Chem. 1, 165 (1955)
- 29) F.A.Ferguson, T.J.Meyer, Inorg. Chem. 10, 1025 (1971)
- 30) B.F.Hallam, P.L.Pauson, J. Chem. Soc. 1956, 3030
- 31) P.F.Boyle, K.M.Nicolas, J. Organomet. Chem. 114,
307 (1976)
- 32) W.H.Hersh, J. Am. Chem. Soc. 107, 4599 (1985)
- 33) B.Olgemöller, H.Bauer, H.Löbermann, U.Nagel, W.Beck,
Chem. Ber. 115, 2271 (1982)
- 34) D.Storpe, D.F.Shriver, Inorg. Chem. 13, 2652, (1974)
- 35) J.Merkham, A.Cutler, Inorg. Chem. 24, 1581 (1985)
- 36) G.Hartmann, R.Mews, Chem. Ber. 119, 374 (1986)
- 37) A.P.Gaughan, Z.Dori, J.A.Ibers, Inorg. Chem. 13
1657 (1974)

- 38) L.Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1968)
- 39) S.G.Bratsch, J. Chem. Ed. 62, 101 (1985)
- 40) K.Raab, W.Beck. Chem.Ber. 118, 3830 (1985)
- 41) K.Schlöter, W.Beck, Z. Naturforsch. 35b, 985 (1980)
- 42) K.Schlöter, Dissertation, Universität München (1979)
- 43) K.Raab, B.Olgemöller, K.Schlöter, W.Beck,
J. Organomet. Chem. 214, 81 (1981)
- 44) W.Hieber, G.Braun, Z.Naturforsch. 14b, 132 (1959)
- 45) W.Beck, K.Raab, U.Nagel, M.Steimann, Angew. Chem.
94, 556 (1982)
- 46) Lösungsmittelreinigung mit Adsorbentien, Broschüre
der Firma Woelm Pharma GmbH&Co Eschwege
- 47) K.Raab, Dissertation, Universität München (1984)
- 48) S.C.Jain, R.Rivest, J. Inorg. Nucl. Chem. 31,
399 (1969)
- 49) J.L.A.Roustan, A.Forgues, J. Organomet. Chem.
184, C13 (1980)
- 50) E.Horn, M.R.Snow, Aust. J. Chem. 37, 1379 (1984)
- 51) R.A.J.Driessen, F.B.Hulsbergen, W.J.Vermin, J.Reedijk,
Inorg. Chem. 21, 3594 (1982)
- 52) K.Nakamoto, Infrared and Raman Spektren of Inorganic
and Coordination Compounds, 3rd ed. Wiley New York
- 53) D.F.Evans, P.A.W.Dean, J. Chem. Soc. A 1967, 698
- 54) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag
Chemie, Weinheim/Bergstraße, 8.Aufl. Bd.15 B3 S.618

- 55) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 8.Aufl (1973)
Bd.61 B3 S.386
- 56) C.A. 57 13411 (1962)
- 57) H. Bauer, Dissertation, Universität München (1984)
- 58) M.Green, H.P.Kirsch, F.G.A.Stone, A.J.Welch,
J. Chem. Soc.Dalton Trans. 1977, 1755
- 59) H.C.Clark, P.W.R.Corfield, K.R.Dixon, J.A.Ibers
J. Am. Chem. Soc. 89, 3360 (1967)
- 60) K.Erics, M.A.Beno, K.Bechgaard, J.M.Williams,
Acta Cryst. C40, 1715 (1984)
- 61) F.Klanberg, E.L.Muettterties, Inorg. Chem. 7, 155
(1968)
- 62) H.C.Clark, K.R.Dixon, J.G.Nicolson, Inorg. Chem.
8, 450, (1969)
- 63) J.J.Harris, B.Rudner, J. Inorg. Nucl.Chem.
34, 75 (1972)
- 64) N.G.Connely, L.F.Dahl, J. Chem.Soc. Chem.Comm.
1970, 880
- 65) R.H.Reimann, E.Singleton, J. Organomet. Chem.
59, C24 (1973)
- 66) W.Hieber, F.Mühlbauer, Z. anorg. allg. Chem.
221, 337 (1935)
- 67) W.Hieber, F.Mühlbauer, Z. anorg, allg. Chem.
221, 349 (1935)
- 68) W.Hieber, J.G.Floss, Z. anorg. allg. Chem.
291, 314 (1957)

- 69) W.Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964)
- 70) W.Strohmeier, K.Gerlach, Z. Naturforsch.
15b, 413 (1960)
- 71) W.Strohmeier, K.Gerlach, Chem. Ber. 93, 2087 (1960)
- 72) W.Strohmeier, K.Gerlach, G.Mathias, Z. Naturforsch.
15b, 621 (1960)
- 73) H.Behrens, W.Klek, Z. anorg. allg. Chem. 292, 151
(1957)
- 74) H.Daamen, A.Oskam, Inorg. Chim. Acta 26, 81 (1978)
- 75) K.H.Pannell, R.Iglesias, Inorg. Chim. Acta
33, L161 (1979)
- 76) D.Drew, D.J.Darensbourg, M.Y.Darensbourg,
Inorg. Chem. 14, 1579 (1975)
- 77) C.S.Kraihanzel, F.A.Cotton, Inorg. Chem. 2, 533 (1963)
- 78) G.R.Dobson, M.A.El Sayed, I.W.Stolz, R.K.Sheline
Inorg. Chem. 1, 526 (1962)
- 79) F.A.Cotton, C.S.Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc.
84, 4432, (1962)
- 80) P.Ford, D.F.P.Rudd, R.Gaunders, H.Taube,
J. Am. Chem. Soc. 90, 1187 (1968)
- 81) A.J.Lees, E.F.Mattimore, J.M.Fobore,
Inorg. Chem. 23, 2709 (1984)
- 82) R.Gross, W.Kaim, Inorg. Chem. 25, 498 (1986)
- 83) C.R.Johnson, R.E.Shepherd, Inorg. Chem.
22, 3506 (1983)
- 84) R.J.Sundberg, R.E.Shepherd, H.Taube,
J. Am. Chem. Soc. 94, 6558 (1972)

- 85) R.J.Sundberg, R.F.Bryan, I.F.Taylor, H.Taube
J. Am Chem. Soc. 96, 381 (1974)
- 86) M.S.Wrighton, H.B.Abrahamson, D.L.Morse
J. Am. Chem. Soc. 98, 4105 (1978)
- 87) K.H.Pannell, M.Gonzales, H.Lean, R.Iglesias,
Inorg. Chem. 17, 1093 (1978)
- 88) H.Behrens, N.Harder, Chem. Ber. 97, 426 (1964)
- 89) R.J.Angelici, J.R.Graham, Inorg Chem.
6, 992 (1967)
- 90) W.Gerrard, M.F.Lappert, H.Pyscora, J.W.Wallis,
J. Chem. Soc. 1960, 2182
- 91) J.L.Hoard, T.B.Owen, A.Buzzell, O.N.Salman
Acta Cryst. 3, 130 (1950)
- 92) H.Bock, H.tom Dieck, Chem. Ber. 99, 213 (1966)
- 93) R.E.Clark, P.C.Ford, Inorg. Chem. 9, 227 (1970)
- 94) E.W.Hughes, J. Am. Chem. Soc. 62, 1258 (1940)
- 95) R.F.Stockel, J. Chem. Ed. 46, 391 (1969)
- 96) S.C.Jain, R.Rivest, J. Inorg. Nucl. Chem.
32, 1117 (1970)
- 97) R.J.Balahura, R.B.Jordan, J. Am. Chem. Soc.
93, 625 (1971)
- 98) N.E.Dixon, W.G.Jackson, M.J.Lancaster, G.A.Lawrance,
A.M.Sargeson, Inorg. Chem. 20, 470 (1981)
- 99) N.E.Dixon, D.P.Fairlie, W.G.Jackson, A.M.Sargeson
Inorg. Chem. 22, 1038 (1983)
- 100) W.C.Wolsley, W.H.Huestis, Th.W.Theyson,
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2358 (1972)

- 101) W.Beck, H.Bock, R.Schlodder, Z. Naturforsch.
29b, 75 (1974)
- 102) H.Köhler, B.Seifert, Z. Chem. 9, 388 (1969)
- 103) H.Bock, Angew. Chem. 74, 695 (1962)
- 104) H.Bock, H.tom Dieck, Chem. Ber. 99, 213 (1966)
- 105) K.Krogmann, R.Mattes, Angew. Chem. 78, 1064 (1966)
- 106) H.Bock, H.tom Dieck, Z. anorg. allg. Chem.
345, 9 (1966)
- 107) M.H.Chisholm, F.A.Cotton, M.W.Extine, L.A.Rankel,
J. Am. Chem. Soc. 100, 807 (1978)
- 108) M.H.Chisholm, R.L.Kelly, Inorg. Chem. 18, 2321
(1979)
- 109) E.O.Fischer, W.Kleine, U.Schubert, D.Neugebauer,
J. Organomet. Chem. 149, C40 (1978)
- 110) J.C.Jochims, R.Abu-El-Halawa, L.Zsolnai, G.Huttner
Chem. Ber. 117, 1161 (1984)
- 111) L.R.Melby, R.J.Herder, W.R.Hertler, W.Mahler,
R.E.Benson, W.E.Mochel, J. Am. Chem. Soc.
84, 3374 (1962)
- 112) M.H.Desbois, P.Michaud, D.Astruc, J. Chem. Soc.
Chem. Comm.1985, 450
- 113) M.Herberhold, Angew. Chem. 80, 314 (1968)
- 114) W.H.Baddley, J. Am. Chem. Soc. 88, 4545 (1966)
- 115) W.H.Baddley, J. Am. Chem. Soc. 90, 3705 (1968)
- 116) M.S.Fraser, G.F.Everitt, W.H.Baddley,
J. Organomet. Chem. 35, 403 (1972)

- 117) W.H.Baddley, L.M.Venanzi, Inorg Chem. 5, 33 (1966)
- 118) P. Uguagliati, W.H.Baddley, J. Am. Chem. Soc.
90, 5446 (1968)
- 119) P.Fitton, J.E.Mc Keon, Chem. Comm. 1968 4
- 120) F.A.Miller, O.Scala, P.Devlin, J.Overend, E.Lippert;
W.Lüder, H.Moser, J.Varchmin, Spektrochim. Acta
20, 1233 (1964)
- 121) S.Otzuoka, A.Nakamura, Y.Tatsuno, J. Am. Chem. Soc.
91, 6994 (1969)
- 122) J.K.Stalick, J.A.Ibers, J. Am. Chem. Soc.
92, 5333 (1970)
- 123) M.F.Rettig, R.M.Wing, Inorg.Chem. 8, 2685 (1969)
- 124) A.L.Crumbliss, F.Basolo, Inorg. Chem. 10, 1676 (1971)
- 125) S.R.Su, J.A.Hanna, A.Wojcicki, J. Organomet. Chem.
21, P21 (1970)
- 126) W.Beck, R.Schlodder, K.H.Lechler, J. Organomet.
Chem, 54, 303 (1973)
- 127) O.W.Webster, W.Mahler, E.E.Benson, J.Org. Chem.
25, 1470 (1960)
- 128) B.W.Sullivan, B.M.Foxman, Organometallics, 2, 187
(1983)
- 129) R.M.G.Roberts, J.Silver, Inorg. Chim. Acta
102, 51 (1985)
- 130) A.M.Golub, H.Köhler, Chemie der Pseudohalogenide,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
(1979)

- 131) P.Anderson, B.Kleve, E.Thon, Acta Chim. Scand.
21, 1530 (1967)
- 132) F.A.Miller, W.K.Baer, Spectrochim. Acta, 19 73 (1963)
- 133) M. Kuhn, R.Mecke, Ber. dtsh. Chem. Ges.
94, 3010 (1961)
- 134) W.Beck, K.Schorpp, C.Oetker, R.Schlodder, H.Smedal,
Chem. Ber. 106, 2144 (1973)
- 135) M. Lenarda, W.H.Baddley, J. Organomet. Chem.
39, 217 (1972)
- 136) W.Beck, R.Nitzschmann, H.Smedal, J. Organomet.
Chem. 8, 547 (1967)
- 137) H.Köhler, Z. anorg. allg. Chem. 331, 237 (1964)
- 138) J.H.Enemark, R.H.Holm, Inorg. Chem. 3, 1516 (1964)
- 139) M.Hvastijova, J.Kohout, H.Wusterhagen, H.Köhler,
Z. anorg. allg. Chem. 510, 37 (1984)
- 140) A.Ju. Civadze, H.Köhler, Z.anorg. allg. Chem.
510, 31 (1984)
- 141) W.Beck, W.Hieber, G.Neumaier, Z. anorg. allg. Chem.
344, 285 (1966)
- 142) H.Köhler, Z. Chem. 13, 401 (1973)
- 143) Ye.Mei Chow, Inorg. Chem 10, 1938 (1971)
- 144) S.Trofimenko, J. Org. Chem. 28, 217 (1963)
- 145) A.Schmidpeter, F.Zwaschka, Angew. Chem.
89, 747 (1977)
- 146) A.Schmidpeter, F.Zwaschka, Z. Chem. 24, 376 (1984)

- 147) P.G.Kirk, T.D.Smith, J. Chem. Soc. A 1969, 2190
- 148) F.Zwaschka, Dissertation, Universität München, (1982)
- 149) C.E.Jones, K.J.Coskran, Inorg. Chem. 10, 1664 (1971)
- 150) F.Zwaschka, Originalspektrum
- 151) W.Hieber, J.Peterhans, Z. Naturforsch. 14b, 462 (1959)
- 152) F.A.Cotton, C.S.Kraihanzel, Inorg. Chem. 2, 533 (1963)
- 153) T.A.Magee, C.N.Matthews, T.S.Wang, J. Am. Chem. Soc. 83, 3200 (1961)
- 154) R.Poilblanc, M.Bigorgne, Compt. Rend. 250, 1069 (1960)
- 155) R.Poilblanc, M.Bigorgne, Compt. Rend. 252, 3054 (1961)
- 156) R.A.Brown, G.R.Dobson, Inorg. Chim. Acta 6, 65 (1972)
- 157) T.Kruck, M.Höfler, Chem. Ber. 96, 3035 (1963)
- 158) W.Tam, G.Y.Lin, J.A.Gladysz, Organometallics 1, 525 (1982)
- 159) H.Jensen, B.Klewe, E.Tjelte, Acta Chim. Scand. A31, 151 (1977)
- 160) H.Köhler, K.H.Maushake, J. Organomet Chem. 14, 103 (1968)
- 161) R.Uson, V.Riera, J.Gimeno, M.Laguna, M.P.Gamazo J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 996
- 162) W. Hieber, F.Leutert, Z. anorg. allg. Chem. 204, 145 (1932)
- 163) N.Grice, S.C.Kao, R.Pettit, J. Am. Chem. Soc. 101, 1627 (1979)

- 164) D.H.Gibson, K.Owens, T.S.Ong, J. Am. Chem. Soc.
106, 1125 (1984)
- 165) K.Bowman, A.J.Deeming, G.P.Proud, J. Chem. Soc.
Dalton Trans. 1985, 857
- 166) J.R.Sweet, W.A.G.Graham, Organometallics, 1 982 (1982)
- 167) M.Catelani, J.Halpern, Inorg. Chem. 19, 566 (1980)
- 168) T.G.Appleton, M.A.Bennett, J. Organomet. Chem.
55, C88 (1973)
- 169) D.H.Gibson, T.S.Ong, K.Owens, S.Mandal, W.E.Sattich,
J.Franco, XIIth International Conference on Organo-
metallic Chemistry, Wien 8-13 Sept. 1985, Abstracts 467
- 170) T.Kruck, M.Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964)
- 171) R.J.Trautmann, D.C.Gross, P.C.Ford, J. Am. Chem.
Soc. 107, 2355 (1985)
- 172) D. J. Darensbourg, M.Y.Darensbourg, Inorg. Chem.
9, 1691 (1970)
- 173) R.J.Angelici, L.Blacik, Inorg. Chem. 11, 1754 (1972)
- 174) R.B.King, J. Am. Chem. Soc. 85, 1918 (1963)
- 175) L.Busetto, R.J.Angelici, Inorg. Chim. Acta
2, 391 (1968)
- 176) A.E.Kruse, R.J.Angelici, J. Organomet. Chem.
24, 231 (1970)
- 177) W.Jetz, R.J.Angelici, J. Am. Chem. Soc. 94, 3799 (1972)
- 178) R.J.Angelici, A.E.Kruse, J. Organomet. Chem.
22, 461 (1970)
- 179) H.Behrens, E.Lindner, P.Pässler, Z. anorg. allg.
Chem. 365, 137 (1969)

- 180) R.J.Angelici, D.L.Denton, Inorg. Chim. Acta
2, 3 (1968)
- 181) C.R.Green, R.J.Angelici, Inorg. Chem. 11, 2095
(1972)
- 182) D.M.Chipman, R.A.Jacobsen, Inorg. Chim. Acta
1, 393, (1976)
- 183) R.J.Angelici, Acc. of Chem. Res. 5, 335 (1972)
- 184) D.M.Roundhill, Inorg. Chem. 9, 254 (1970)
- 185) A.M.Iybaji, C.S.Gibson, J.Chem. Soc. 1952, 450
- 186) H.G.Biedermann, G.Rossmann, K.E.Schwarzhanz,
Z. Naturforsch. 26b, 480 (1971)
- 187) G.Narain, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2403 (1966)
- 188) G.Narain, Z. anorg. allg. Chem. 343, 109 (1966)
- 189) G.Narain, P.Shukla, Z. anorg. allg. Chem.
342, 221 (1966)
- 190) P.Shukla, M.P.Khare, L.Srivastava, J. Prakt. Chem.
29, 38 (1965)
- 191) N.P.Slabbert, D.A.Thornton, J. Inorg. Nucl. Chem.
33, 2933 (1971)
- 192) P.Shukla, M.P.Khare, L.Srivastava, J. Prakt. Chem.
28, 21 (1965)
- 193) G.Narain, P.Shukla, Aust. J. Chem. 20, 227 (1967)
- 194) P.Shukla, M.P.Khare, L.Srivastava, Z. anorg. allg.
Chem. 333, 165 (1964)

- 195) K.Issleib, G.Bätz, Z. anorg. allg. Chem.
369, 83 (1969)
- 196) J.C.Maire, R.Prosperini, J.v.Rietschoten,
J. Organomet. Chem. 21 P41 (1970)
- 197) A.G.Davies, B.P.Roberts, J.M.Smith, Chem. Comm.
1970, 557
- 198) B.C.Pant, J. Organomet. Chem. 24, 697 (1970)
- 199) E.Schier, Dissertation, Universität München, (1972)
- 200) W.Beck, E.Schier, Z. Naturforsch. 25b, 221 (1970)
- 201) W.J.Middleton, J. Am. Chem. Soc.
80, 2759 (1958)
- 202) The Stadtler Standardspectra, by Stadtler Research
Lab. 3316 Spring Garden Street, Philadelphia,
PA 19104; Spektrum Nr. 6667
- 203) The Aldrich Library of NMR-Spectra, Bd 7 Nr 97d
- 204) B.M.Foxman, P.T.Klemarczyk, R.E.Liptrot, M.Rosenblum,
J. Organomet. Chem. 187, 253 (1980)
- 205) K.Schlöter, U.Nagel, W.Beck, Chem. Ber. 113,
3775 (1980)
- 206) M.D.Curtis, W.M.Butler, J. Chem. Soc. Chem.Comm.
1980, 998

- 207) C.Kowala, J.M.Swan, Aust. J. Chem. 19, 547 (1966)
- 208) W.A.Herrmann, J.Rohrmann, M.L.Ziegler, Th.Zahn,
J. Organomet. Chem. 295, 175 (1985)
- 209) B.Kamenar, B.Kaitner, S.Pocev, J. Chem. Soc.
Dalton Trans. 1985, 2457
- 210) A.Weiß, G.Nagörsen, A.Weiß,
Z. anorg. allg. Chem. 274, 151 (1953)
- 211) E.Röttinger, V.Küllmer, H.Vahrenkamp, Chem. Ber.
110, 1216 (1977)
- 212) W.A.Herrmann, Angew. Chem. 98, 57 (1986)
- 213) A.Müller, E.Diemann, R.Jostes, H.Bögge,
Angew. Chem. 93, 957 (1981)
- 214) I.J.Greenhough, B.W.S.Kolthammer, P.Legzdins, J.Trotter
Inorg. Chem. 18, 3543 (1979)
- 215) M.Herberhold, D.Reiner, D.Neugebauer, Angew. Chem.
95, 46 (1983)
- 216) O.Scheidsteger, G.Huttner, K.Dehnicke, J.Pebler,
Angew. Chem. 97, 434 (1985)
- 217) W. Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuieler
K.Feldl, Chem. Ber. 100, 2335 (1967)
- 218) W.Beck, W.P. Fehlhammer, P.Pöllmann, R.S.Tobias
Inorg.Chim. Acta 2, 467 (1968)

- 219) W.P.Fehlhammer, W.Beck, P.Pöhlmann, Chem. Ber.
102, 3903 (1969)
- 220) K.Dehnicke, W.M.Dyck, G.Beyendorff-Gulba, J.Stähle
Z. anorg. allg. Chem. 482, 113 (1981)
- 221) H.Werner, W.Beck, H.Engelmann, Inorg. Chim. Acta
3, 331 (1969)
- 222) D.Sellmann, W.Weber, G.Liehr, H.P.Beck
J. Organomet. Chem. 269, 155 (1984)
- 223) J.F.White, M.F.Farona, J. Organomet. Chem.
37, 119 (1972)
- 224) K.v.Werner, W.Beck, Chem. Ber. 105, 3209 (1972)
- 225) R.Mason, G.A.Rushholm, W.Beck, H.Engelmann, K.Joos,
B.Lindberg, H.S.Smedal, Chem. Comm. 1971, 496
- 226) W.P.Fehlhammer, L.F.Dahl, J. Am. Chem. Soc.
94, 3377 (1972)
- 227) R.F.Ziolo, A.P.Gaughan, Z.Dori, C.G.Pierpont,
R.Eisenberg, Inorg. Chem. 10, 1289 (1971)
- 228) H.Siebert, R.Macht, Z. anorg. allg. Chem.
503, 95 (1983)
- 229) R.R.Schrock, J.A.Osborn, Inorg. Chem. 9, 2339 (1970)
- 230) M.J.Nolte, G.Gafner, L.M.Haines, Chem. Comm.
1969, 1406
- 231) G.J.Kruger, A.L.du Preez, R.J.Haines, J.Chem. Soc.
Dalton Trans. 1302 (1974)
- 232) R.M.Alcock, F.R.Hartley, D.E.Rogers, J. Chem. Soc.
1070 (1973)

- 233) H.C.Clark, K.R.Dixon, J. Am. Chem. Soc.
91, 596 (1969)
- 234) H.C.Clark, J.D.Ruddick, Inorg. Chem. 9, 1226 (1970)
- 235) H.C.Clark, L.E.Manzer, Inorg. Chem. 10, 2699 (1971)
- 236) P.Legzdins, D.T.Martin, Organometallics, 2, 1785
(1983)
- 237) W.Hieber, G.Braun, W.Beck, Chem. Ber. 93, 901 (1960)
- 238) J.R.Sweet, W.A.G.Graham, Organometallics,
2, 135 (1983)
- 239) R.A.Love, T.F.Koetzle, G.J.Williams, L.C.Andrews
R.Bau, Inorg. Chem. 14, 2653 (1975)
- 240) M.Herberhold, Metal π -Komplexe, Elsevier, Amsterdam (1974)
- 241) E.O.Fischer, K.Öfele, Angew. Chem. 73, 581 (1961)
- 242) A.M.Brodie, G.Hulley, B.F.G.Johnson, J. Lewis,
J. Organomet. Chem.24, 201 (1970)
- 243) E.O.Fischer, K.Öfele, Angew. Chem. 74, 76 (1962)
- 244) K.Raab, U.Nagel, W.Beck, Z. Naturforsch.
38b, 1466 (1983)
- 245) H.Klein, L.Fabry, H.Witty, U.Schubert, H.Lueken,
W.Stamm, Inorg. Chem. 24, 683 (1985)
- 246) L.Maresca, G.Natile, Inorg. Chim. Acta 38, 53 (1980)
- 247) D.Hollings, M.Green, J. Organomet. Chem. 54, 399
(1973)
- 248) G.Natile, L.Maresca, L.Cattalini, J. Chem. Soc.
Dalton Trans. 1977, 651

- 249) P.Lennon, M.Madhavarao, A.Rosan, M.Rosenblum,
J. Organomet. Chem 108, 93 (1976)
- 250) W.H.Knoth, Inorg. Chem. 14, 1566 (1975)
- 251) L.Busetto, A.Palazzi, R.Ros, U.Belluco,
J. Organomet. Chem. 25, 207 (1970)
- 252) W.Beck, W.Danzer, R.Höfer, Angew. Chem. 85, 87 (1973)
- 253) R.B.King, M.B.Bisnette, Inorg. Chem. 5, 293 (1966)
- 254) P.D.Kaplan, P.Schmidt, M.Orchin, J. Am. Chem. Soc.
90, 4175 (1968)
- 255) L.B.Luttinger, J. Org. Chem. 27, 1591 (1962)
- 256) S.J.Langdon, P.M.Shulman, G.L.Geoffroy,
J. Am. Chem. Soc. 107, 6739 (1985)
- 257) K.Abdullah, B.L.Booth, C.Stacey, J. Organomet.
Chem. 293, 103 (1985)
- 258) G.J.Kubas, R.R.Ryan, B.I.Swanson, P.J.Vergamini,
H.J.Wassermann, J. Am. Chem. Soc. 106, 451 (1984)
- 259) R.K.Upmacis, G.E.Gadd, M.Polikoff, M.B.Simpson,
J.J.Turner, R.Whyman, A.F.Simpson, J. Chem. Soc.
Chem. Comm. 1985, 27
- 260) S.P.Church, F.W.Grewels, H.Herrmann, K.Schaffner,
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 30, (1985)
- 261) R.L.Sweany, J. Am. Chem. Soc. 107, 2374 (1985)
- 262) R.H.Morris, J.F.Sawyer, M.Shiralian, J.D.Zubkowski,
J. Am. Chem. Soc. 107, 5581 (1985)
- 263) N.M.Boag, H.D.Kaesz, Comprehensive
Organometallic Chemistry, Vol 4, Pergamon Press,
Oxford, (1982)

264) P.Legzdins, C.P.Nurse, Inorg. Chem. 24, 327 (1985)

265) H.L.Krauss, H.Stach, Z. anorg. allg. Chem.

366, 34 (1969)

266) "Trocknen im Labor" Broschüre aus der Reihe

"Reagenzien" der Firma Merck, Darmstadt

267) D.W.Webster, J. Org. Chem. 25, 1470 (1960)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium $(OC)_5ReBF_3$, gegenüber einer Reihe von anionischen und neutralen σ - und π -Donoren geprüft. Durch Abstraktion von Bromid aus $(OC)_5ReBr$ mit $AgBF_4$ und Ag_2SiF_6 lassen sich die Verbindungen $(OC)_5ReBF_3$ und $[(OC)_5Re(OH_2)]_2^+SiF_6^{2-}$ (4) darstellen. 4 reagiert mit Wasser zum Aquakomplex $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$, mit Acetonitril zu $[(OC)_5Re(CH_3CN)]^+SiF_5^-$. Durch CH_3^- -Abstraktion aus $(OC)_5ReCH_3$ mit $(C_6H_5CO)^+SbF_6^-$ entsteht der Acetophenon-Komplex $[(OC)_5ReOC(CH_3)C_6H_5]^+SbF_6^-$, aus $Na[Re(CO)_5]$ und $HBf_4 \cdot Et_2O$ in THF der THF-Komplex $[(OC)_5Re(THF)]^+BF_4^-$. Aus der metallorganischen Lewis-Säure $(OC)_5ReBF_3$ (1) sind durch Substitution des schwach koordinierenden BF_4^- -Ions mit neutralen Donorliganden L die kationischen Komplexe $[(OC)_5ReL]^+BF_4^-$ (L=Pyridin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Ethylthiocyanat, Malonsäuredinitril, Cyanamid, Dicyandiamid, Triphenylphosphan, Diphenylphosphan, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Cyclooctadien, Cyclohexadien) zugänglich. Die ambidenten Liganden Cyanamid und Dicyandiamid koordinieren, wie durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde, über das Nitril-Stickstoffatom. Mit L=Bipyridin, Pyrazin, TCNE, TCNQ, Cyclooctadien und Cyclohexadien wurden auch die Ligand-

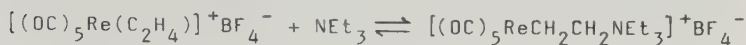
verbrückten Komplexe $[(OC)_5Re-L-Re(CO)_5]^{2+}(BF_4^-)_2$ erhalten. Mit ortho-Phenanthrolin reagiert $\underline{1}$ zum Chelat-Komplex $[(OC)_4Re\ o\text{-phen}]^+ BF_4^-$. Die Umsetzung von $\underline{1}$ mit anionischen Liganden L^- ($L^- = C(CN)_3^-$, $N(CN)_2^-$, $P(CN)_2^-$, Saccharid, Phthalimid, $TCEA^-$, $TCNQ^-$) führt zu den neutralen Verbindungen $(OC)_5ReL$. Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß $C(CN)_3^-$ und $N(CN)_2^-$ über die Nitrilgruppe koordinieren; $P(CN)_2^-$ ist nach den spektroskopischen Daten über das Phosphor-Atom am Rhenium gebunden.

Mit Azid und $\underline{1}$ entsteht der α - α -verbrückte Komplex $[(\mu-N_3)(Re(CO)_5)_2]^+ BF_4^-$.

Ein neues Beispiel für die Analogie zwischen Anorganischer und Organischer Chemie ist die Umsetzung von $\underline{1}$ mit Alkalichalkogeniden, die zu den auch röntgenographisch charakterisierten trimetallierten Sulfonium-, Selenonium- und Telluronium-Salzen $\{[Re(CO)_5]_3E\}^+ BF_4^-$ ($E=S, Se, Te$) führt. Die Umsetzung entspricht der Alkylierung von Chalkogeniden; $Re(CO)_5^+$ (16-Elektronensystem) ist isolobal mit dem Carbenium-Ion. Die Verbindung $\{[Re(CO)_5]_3S\}^+ BF_4^-$ kristallisiert zusammen mit $(OC)_5ReO(H)BF_3$, das damit auch röntgenographisch belegt werden konnte.

Die kationischen Phosphan-Komplexe $[(OC)_5RePR_3]^+$ reagieren in wäßriger Lösung mit Hydroxid zu den Hydroxycarbonylverbindungen $(OC)_4(PR_3)ReCOOH$, mit Methanolat zum Methoxycarbonyl-Komplex $(OC)_4(PR_3)ReCOOCH_3$.

Aus $\underline{1}$ und gasförmigem NH_3 oder HNMe_2 sind die Carbamoylkomplexe $(\text{OC})_4(\text{NH}_3)\text{ReC}(\text{O})\text{NH}_2$ und $(\text{OC})_4(\text{HNMe}_2)\text{ReC}(\text{O})\text{NMe}_2$ zugänglich. Der nucleophile Angriff von NEt_3 an das koordinierte Ethen in $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$ führt in Lösung zu dem Gleichgewicht:



Die Umsetzung von $\underline{1}$ mit NaBPh_4 liefert unter Phenylgruppen-Übertragung $(\text{OC})_5\text{ReC}_6\text{H}_5$, mit NaBH_4 entsteht $(\text{OC})_5\text{ReH}$. Acetylen reagiert mit $\underline{1}$ vermutlich unter Polymerisation zu einem nicht näher definierten schwarzen Produktgemisch, wobei geringe Mengen Benzol nachgewiesen wurden. H_2 reagiert mit $\underline{1}$ nicht, mit Cl_2 entsteht $(\text{OC})_5\text{ReCl}$.

Dank

Bei allen Kollegen des Arbeitskreises bedanke ich mich herzlich für die stets freundschaftliche Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann für die Röntgenstrukturanalysen sowie Herrn Dr. K. Sünkel und Herrn Dr. K. Raab für Diskussionen, die mir oft bei der Lösung von Problemen geholfen haben. Für die NMR-Messungen danke ich besonders Frl. Motz sowie Frl. Eichin und Frau Jontczak, für die Aufnahme der IR-Spektren Frau Hanatschek und Frau Schöninger. Weiterhin möchte ich Frau Moser und Herrn Schöbauer für die Durchführung der C,H,N,S-Elementaranalysen danken. Für die Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums danke ich Herrn P. Steil. Schließlich danke ich Herrn OSt.D. K. Häusler sehr herzlich für die gute Zusammenarbeit bei meinen Aufgaben im Praktikum.

Lebenslauf

Name: Wolfgang Sacher

Geburtsdatum: 5.10.1954 in Landshut

Eltern: Alois Sacher, Elektroingenieur
Lieselotte Sacher, geb. Leszczensky

Schulbildung: 1961-1965 Volksschule Landshut/Achdorf
1965-1974 Hans-Leinberger-Gymnasium
Landshut

Bundeswehr: 1974-1976 Soldat auf Zeit

Studium der Chemie
und Biologie für
das Lehramt an
Gymnasien:

Nov. 1976 Einschreibung an der
Universität München

Apr. 1979 Diplom-Vorprüfung im
Fach Biologie

Okt. 1981 Abschluß der Zulassungs-
arbeit bei Dr.habil.J.Kroner

Frühj.1982 Wissenschaftl. Prüfung für
das Lehramt an Gymnasien

Okt. 1982 Beginn der Doktorarbeit am
Institut für Anorganische
Chemie der Universität München
bei Prof. Dr. W.Beck

Apr. 1983 Teilzeitbeschäftigte wissen-
schaftl. Hilfskraft.

